

GENERAL LIBRARY

NOV 29 1919

UNIV. OF MICHIGAN

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 52. Heft 5.

DER GANZEN REIHE 357. BANDES 5. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEHEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1917.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.  
DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.

(Ausgegeben am 7. Juni 1917.)

# Inhalt.

	Seite
1. O. Lehmann. Die Struktur inhomogener tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten (Spurlinien, Fäden und Höfe) . . .	445
2. J. Stark. Bemerkung zu der Mitteilung des Hrn. Vegard: „Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen“ . . . . .	478
3. C. Ramsauer. Erwiderung auf Hrn. Millikans Kritik meiner lichtelektrischen Arbeiten . . . . .	483
4. Max Planck. Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Erste Mitteilung.) . . . . .	491
5. Max B. Weinstein. Über die Zustandsgleichung der festen Körper. (Dritte Abhandlung.) . . . . .	506
6. O. Lehmann. Störung der Struktur tropfbar-flüssiger Kristalle durch Beimischungen . . . . .	527
7. O. Lehmann. Fortschreitende Strukturwellen (scheinbare Rotationen) bei flüssigen Kristallen. (Hierzu Tafel II.) . . .	541

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 52.

## 1. Die Struktur inhomogener tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten (*Spurlinien, Fäden und Höfe*);

von O. Lehmann.

Die Ergebnisse meiner Untersuchung über die Strukturstörung *homogener* tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten durch Verdrillung<sup>1)</sup> haben ermöglicht, nunmehr auch die Struktur *inhomogener* tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten fast völlig aufzuklären. Die merkwürdigen, bei solchen zu beobachtenden optischen Erscheinungen sind von mir vielfach beschrieben worden.<sup>2)</sup> Ebenso habe ich mehrfache Versuche gemacht, sie durch Annahmen über Störung der Molekularstruktur, z. B. durch Beimischungen, aufzuklären (l. c.), ohne indes ein durchaus befriedigendes Ergebnis zu erzielen.<sup>3)</sup> Die auffällige Tatsache, daß einzelne Stellen solcher flüssig-kristallinischer Schichten bei Drehung im polarisierten Licht, also bei Anwendung nur eines Nicols, *Auslöschungen* zeigen, wie sie bei festen Kristallen bei Drehung zwischen *gekreuzten* Nicols auftreten, blieb kaum verständlich.

Meine anfängliche Annahme, es handle sich dabei lediglich um *Verdunkelungen infolge starker seitlicher Ablenkung des Lichtes durch Brechung*, etwa wie bei Konkavlinen, speziell in den Höfen von Kern- und Konvergenzpunkten<sup>4)</sup>, habe ich später zu verbessern gesucht durch die Annahme, die Moleküle der flüssigen Kristalle seien so groß, daß sie,

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 372. 1916.

2) Derselbe, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890; 41. p. 525. 1890; Ann. d. Phys. 2. p. 649. 1900; Die flüssigen Kristalle, Leipzig 1904; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22; 1912. Nr. 13 usw.

3) Gleiches gilt von den Deutungsversuchen von G. Friedel et F. Grandjean, Bull. soc. min. 33, mai-juin, 1910 (siehe auch La Revue du Mois. 12. p. 513. 1911) und W. Voigt, Physik. Zeitschr. 17. p. 76ff. 1916 (vgl. dazu O. Lehmann, ibid. p. 241).

4) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 665. Fig. 4. 1900.

falls sie nicht streng parallel geordnet sind, wie es für die Umgebung der Kern- und Konvergenzpunkte (Projektionen in der Sehrichtung liegender Fäden) zutrifft, ähnlich wie Partikelchen einer heterogen zusammengesetzten Substanz eine „Trübung“ erzeugen könnten, die sich bis zur Undurchsichtigkeit steigern könne.<sup>1)</sup>

G. Friedel und F. Grandjean<sup>2)</sup> kamen durch sehr sorgfältige Versuche zu dem Ergebnis, es handle sich um „Totalreflexion“. Nach W. Voigt<sup>3)</sup> soll eine befriedigende Theorie der von mir gemachten Beobachtungen möglich sein durch die Annahme, die fraglichen kristallinen Flüssigkeiten seien *zugleich optisch aktiv und dichroitisch*, wodurch sich allerdings ein Wechsel der Quadrantenfärbung, aber nicht die auffällige Verdunkelung im Hofe der Fäden und deren Abhängigkeit von der Lage der Polarisationssebene ergibt.

Meinen Beobachtungen zufolge ist überdies das flüssig-kristallinische Paraazoxyphenetol von L. Gattermann<sup>4)</sup>, welches hauptsächlich bei den Versuchen benutzt wurde, *nicht* optisch aktiv, sondern kann nur durch Verdrehung seiner Struktur optische Eigenschaften ähnlich denjenigen von *Glimmerkombinationen*<sup>5)</sup> erhalten. Nur in einigen besonderen Fällen gleichen diese den Eigenschaften optisch aktiver Stoffe. Es wird nicht wie bei letzteren einfach die Polarisationssebene des eintretenden linearpolarisierten Lichtes gedreht, sondern das austretende Licht erweist sich im allgemeinen als elliptisch oder zirkularpolarisiert.

Gerade die letztere Eigentümlichkeit, die in gleicher Weise bei den flüssigen Kristallen mit verdrehter Struktur zu beob-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **39**. p. 90. 1912; Physik. Zeitschr. **12**. p. 546. 1911; Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, p. 242; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22, 30.

2) G. Friedel et F. Grandjean, l. c. p. 31 u. 38.

3) W. Voigt, l. c. p. 160.

4) Zu beziehen von E. Merck, chemische Fabrik, Darmstadt. Es muß hell zitronengelbe Farbe haben, da es sonst nicht genügend rein ist.

5) E. Reusch, Pogg. Ann. **38**. p. 628. 1869; L. Sohncke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **8**. p. 16. 1876; E. Mallard, Ann. des Mines **10**. p. 60. 1876; **19**. p. 256. 1881; E. Mascart, Traité d'optique **2**. p. 323. 1891. H. Poincaré, Th. math. d. l. lumière **2**. p. 275. 1892; G. Friedel et F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**. mai 1910; M. Ch. Mauguin, ibid. **34**. p. 1. 1911; O. Lehmann, Ann. d. Phys. **51**. p. 353. 1916.

achten ist, wie schon meine ersten Versuche gelehrt haben, ist nun, wie die Fortsetzung dieser Versuche zeigte, neben der Linsenwirkung der Hauptgrund der bisher nicht befriedigend aufgeklärten Auslöschungerscheinungen, so daß die besprochenen früheren Erklärungsversuche zu verbessern sind.

Die neuen Versuche bei Paraazoxyphenetol<sup>1)</sup>, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden, wurden ausgeführt unter Verwendung von Objektträgern aus Tempaxglas<sup>2)</sup> von etwa 1 mm Dicke (Format 30 × 50 mm), da gewöhnliche Objektträger zu leicht zerspringen. Auch gewöhnliche Deckgläser eignen sich nicht gut, da sie häufig beim Erstarren der Substanz zerspringen wegen des Unterschiedes ihres Ausdehnungskoeffizienten gegenüber Tempaxglas. Zweckmäßig ist aber eine plankonvexe Linse, welche man mit der konvexen Seite auflegt (oder ein stark gekrümmtes kleines Uhrglas), so daß die Dicke des Präparats von der Mitte gegen den Rand hin wächst und durch ruckweise Drehung des Objektisches, wobei die Linse wegen ihrer Trägheit zurückbleibt, leicht eine Verzerrung der flüssig-kristallinen Schicht hervorgerufen werden kann, welche ermöglicht, am Glase haftende Gebilde ohne weiteres von solchen zu unterscheiden, die sich frei in der Flüssigkeit befinden, und außerdem zu erkennen, ob sie auf der unteren oder oberen Glasfläche haften.

Die Struktur der *homogenen* tropfbar-flüssig-kristallinen Schichten ist, wie früher eingehend dargelegt wurde, bedingt durch am Glase haftende dünne „Häutchen“, bestehend aus Molekülen der flüssig-kristallinen Modifikation, welche in der Stellung, in welcher sie sich durch enantiotrope Umwandlung aus den Molekülen der festen Kristalle gebildet hatten, durch die Adsorptionskraft des Glases festgehalten („fixiert“) wurden. Den verschieden orientierten festen Kristallen entsprechend, aus welchen die zwischen Objektträger und Deckglas erstarrte Schmelze besteht, ist demnach die beim Erwärmen über 134° auftretende flüssig-kristallinische Schicht ebenfalls ein Aggregat verschieden orientierter homogener Individuen, welche zwischen gekreuzten Nicols als verschieden helle Felder erscheinen, die beim Drehen des Objektisches

1) Die Präparate dürfen nicht zu lange erhitzt werden, da sie hierbei wegen chemischer Veränderung nicht genügend rein bleiben.

2) Bezogen von dem Glaswerk Schott u. Gen. in Jena.

heller oder dunkler werden, ebenso wie feste Kristalle, oder, bei Verwendung nur eines Nicols, weiß und gelb, entsprechend dem Dichroismus der Substanz.<sup>1)</sup>

### 1. Die Spurlinien.

Am einfachsten gestalten sich die Erscheinungen bei dem sehr dünnen (Interferenzfarben niedriger Ordnung zeigenden) Teil der linsenförmigen Schicht in der Nähe der Mitte. Die Grenzen verschieden orientierter Felder (Fig. 1) sind ebenso scharf wie die der zuvor vorhandenen festen Kristalle. Stellt man das Präparat aber so ein, daß zwischen gekreuzten Nicols beide gleich(farbig) grau erscheinen, so tritt die Grenze als feine tiefschwarze Linie sehr auffällig hervor. Hier befinden sich also die Moleküle in Auslöschungsstellung, d. h. in Zwischenstellung zwischen der Orientierung des einen und anderen Feldes (Figg. 2 u. 3), wie von vornherein zu erwarten, da sich die molekularen Richtkräfte hier übereinanderlagern. Entsprechend wird die Linie bei Drehung des Präparates um  $45^\circ$  hell; ebenso bei Parallelstellung der Nicols. Ich nenne diese Linie, da sie die Spur der früher vorhandenen festen Kristalle oder die Spur

1) Die Häutchen ertragen erhebliche Erhitzung über die Umwandlungstemperatur in die isotrope Schmelze. Bei längere Zeit erhitzten (also verunreinigten) Präparaten ertragen sie auch beträchtliche Abkühlung unter den Erstarrungspunkt (obschon in Berührung mit festen Kristallen). Man erhält also in diesem Falle bei wiederholtem Erstarren und Schmelzen immer wieder dieselben Felder unabhängig von der bei der Erstarrung entstandenen neuen Felderteilung. Berühren sich Deckglas und Objektträger (d. h. in Wirklichkeit die an denselben adhärierenden Häutchen) so werden die Häutchen bei gegenseitiger Verschiebung der beiden Glasplatten entsprechend dem von mir als „erzwungene Homöotropie“ bezeichneten Vorgang derart verändert, daß sich die Hauptachsen der Moleküle quer zur Verschiebungsrichtung stellen, d. h. so, daß die Auslöschungsrichtungen quer und parallel zur Verschiebungsrichtung werden. Entfernt man die Glasplatten wieder voneinander, so gilt gleiches auch für die übrige flüssig-kristallinische Masse, deren Struktur sich nach der der Häutchen richtet. Wird ein linsenförmiges Deckglas benutzt und auf dem Objektträger gedreht, so ordnen sich dementsprechend in der Mitte die Auslöschungsrichtungen in konzentrischen Kreisen bzw. radial, d. h. die flüssig-kristallinische Schicht zeigt zwischen gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz wie Sphärokristalle, wenigstens soweit sie so dünn ist, daß das Gelb 10 nicht überschritten wird.

der Berührung der verschieden orientierten Häutchen am Glase bezeichnet: „Spurlinie“. <sup>1)</sup>

Bewirkt man durch ruckweise Drehung des Objektisches <sup>2)</sup>, daß sich die beiden (in Auslöschungsstellung befindlichen) Felder im einen oder anderen Sinne *etwas gegeneinander verschieben*, so erscheint die Überdeckungsstelle (*a b c d* in Fig. 4) nicht schwarz, sondern weiß, und löscht beim Drehen des Objektisches nicht aus, da dort gemäß Fig. 5 *a c e f* Schraubenstruktur mit einer Verdrehung des oberen gegen das untere Häutchen von etwa  $90^\circ$  entstanden

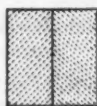


Fig. 1.

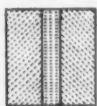


Fig. 2.

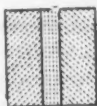


Fig. 3.

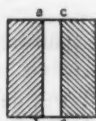


Fig. 4.

ist <sup>3)</sup>, was eine gleichgroße Drehung der Polarisationssebene aller Farben in gleichem Sinn zur Folge hat, falls das Azimut des Präparates ein solches ist, daß überhaupt linear — nicht elliptisch — oder zirkular-polarisiertes Licht austritt. Von der Richtigkeit kann man sich leicht überzeugen, *indem man den Analysator um den entsprechenden Winkel (etwa  $90^\circ$ ) verdreht und nun den Objektisch einmal dreht. Bei vier um  $90^\circ$  verschiedenen Stellungen wird dann der Streifen *a b c d*, Fig. 4, vollkommen schwarz.*

Bewirkt man bei gekreuzten Nicols durch einen entgegengesetzten Ruck am Objektisch, daß die Linien *a b* und *c d* in Fig. 4, die nur blaß hervortreten, wieder zur Deckung kommen, so stellt sich sofort die anfängliche, intensiv schwarze Linie wieder her, d. h. die Struktur ist wieder die frühere geworden, die Schraubenstruktur ist verschwunden.

Dreht man bei gekreuzten Nicols das Präparat nur wenig, so werden die blassen Ränder *a b* und *c d* (Fig. 4) verschieden

1) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. p. 35; 1912. Nr. 13. p. 23.

2) Derselbe ist mit einem langen Griff versehen, welchem man zu diesem Zweck mit dem Fingernagel einen kurzen Stoß gibt.

3) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911. p. 222. Anm. 2; Ann. d. Phys. 51. p. 358. Fig. 7. 1916.

intensiv, und zwar erhält dasjenige Feld den dunkleren Rand, welches sich mehr der Auslöschungsstellung nähert (Figg. 6 u. 7).

Bei dickeren Schichten kann man die verdrehte Struktur des Grenzgebietes (Figg. 2 u. 3) schon in natürlichem Licht dadurch erkennen, daß es gegenüber den angrenzenden Feldern

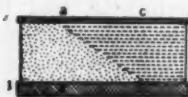


Fig. 5.

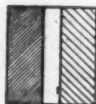


Fig. 6.



Fig. 7.

mehr gelb oder weiß erscheint und schlierenartige Schattierung zeigt.

Wird das eine Feld vom anderen umschlossen (Fig. 8), so ist die Spurlinie eine in sich zurücklaufende Linie und erscheint, falls die beiden Felder gekreuzt oder gleich gerichtet sind (im Fall von Zwillingsbildung) *da sie überall dieselbe Orientierung besitzt, zwischen gekreuzten Nicols entweder schwarz auf hellem Grunde oder hell auf dunklem.*

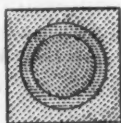


Fig. 8.

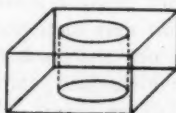


Fig. 9.

In dem betrachteten Falle, d. h. wenn die Schicht den ganzen Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas ausfüllt, hat man sowohl auf ersterem wie auf letzterem eine Spurlinie von gleicher Form, wie man leicht erkennt, wenn man eine geringe Verschiebung beider Gläser gegeneinander durch ruckweise Drehung hervorbringt. Diese Spurlinien sind gewissermaßen die Ränder einer Trennungsfläche (Fig. 9) zwischen den verschieden orientierten Gebieten, welche ich zum Unterschied von anderen Trennungsflächen als „*Spurfläche*“ bezeichne. Bei dickeren Schichten sind die Spurlinien eher als „*Spurstreifen*“ und die Spurflächen als „*Spurgebiete*“ zu bezeichnen. Da naturgemäß die Grenzen sich nie genau überdecken, so daß immer eine Schraubenstruktur gemäß

Fig. 5 vorliegt, erscheinen solche breiteren Spurlinien in bestimmter Stellung auch zwischen parallelen Nicols (bei Drehung der Polarisationssebene um  $90^\circ$ ) intensiv schwarz auf hellem Grunde oder auch, wenn die angrenzenden Felder wegen Nichtübereinstimmung des oberen und unteren Häutchens<sup>1)</sup> selbst drehen oder elliptische oder zirkulare Polarisierung zeigen, hell auf dunklem Grunde. Bringt man durch ruckweise Drehung des Objektisches zwei weiße Spurlinien übereinander, so erscheinen sie da, wo sie sich decken, schwarz, weil die Drehung der Polarisationssebene  $2 \times 90^\circ = 180^\circ$  wird.

An dickeren Stellen des Präparats erscheinen naturgemäß, da die flüssig-kristallinische Schicht doppeltbrechend ist, die auf der unteren Glasfläche liegenden Spurlinien und Fäden verdoppelt. Wegen der Schraubenstruktur treten dabei aber merkwürdige optische Erscheinungen ein. In homogener flüssig-kristallinischer Schicht erscheint irgendein auf dem Glase liegendes Objekt verdoppelt, ähnlich wie bei der Betrachtung durch eine Kalkspatplatte. Im polarisierten Licht bleibt die Verdoppelung natürlich aus, wenn die Schwingungsebene des Lichtes mit einer der Hauptschwingungsrichtungen der Platte übereinstimmt, da dann nur ein gebrochener Strahl vorhanden ist. Bei einer vollständigen Drehung des Objektisches sieht man also in diesem Falle viermal die Verdoppelung eintreten und wieder verschwinden.

Im Gegensatz dazu bleibt die Verdoppelung einer auf der unteren Glasfläche befindlichen Spurlinie bei Drehung des Präparats bestehen. Ist die Spurlinie z. B. ein kleiner Kreis, so kann in der Nähe des dicken Randes des Präparates (namentlich wenn hier die Struktur infolge der Anwesenheit mit Hof umgebener Fäden besonders stark gestört ist), die Doppelbrechung so groß sein, daß man zwei völlig voneinander getrennte Bilder des Kreises sieht, von welchen merkwürdigerweise das eine schwarz (oder mindestens dunkel), das andere weiß [oder mindestens hell (gelb)] ist. Bei flüssigen Kristallen mit Schraubenstruktur kann also in bestimmten Fällen Auslöschung schon bei Anwendung eines einzigen Nicols eintreten, während sonst hierzu gekreuzte Nicols erforderlich sind oder (bei Verdrehung der Struktur) in anderem Winkel gegeneinander gestellte Polarisationsprismen.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 358. Fig. 8. 1916.

Natürlich erscheint nicht nur der Kreis verdoppelt, sondern jeder Punkt des Gesichtsfeldes. Man hat es also mit *Über-einanderlagerung zweier Gesichtsfelder zu tun, von welchen das eine die Kreisfläche weiß auf schwarzem Grunde* (Fig. 10), *das andere dieselbe schwarz auf weißem Grunde zeigt* (Fig. 11). Fallen die beiden Bilder genau zusammen, so erscheint die ganze Fläche gleichmäßig grau (weiß- oder gelbgrau). Werden die Kreise durch die Doppelbrechung völlig getrennt, so erscheint der schwarze Fleck auf schwarzem Grunde, somit ganz besonders *intensiv schwarz*, der weiße auf weißem Grunde, somit besonders *leuchtend hell* (Fig. 12), eventuell gelb, falls



Fig. 10.



Fig. 11.

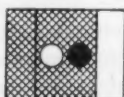


Fig. 12.

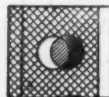


Fig. 13.



Fig. 14.

dies mit Rücksicht auf den Dichroismus der Schwingungsrichtung des Lichtes entspricht. Überdecken sich die beiden Bilder, so ist die *Überdeckungsstelle grau* (Fig. 13), und im Falle eines quadratischen Flecks wie bei Fig. 14 entsteht durch diese Schattierung der Umrisse eine optische Täuschung, die den Fleck gewissermaßen *reliefartig* vor die übrige Schicht hervortreten läßt.

Kurz kann man diese Erscheinungen beschreiben, indem man sagt, die Bilder erscheinen so, wie durch gewöhnliche Doppelbrechung entstandene Bilder, welche durch einen Analysator betrachtet werden, der das eine hell erscheinen läßt, das andere aber auslöscht (obschon hier ein Analysator fehlt).

Die Erklärung ist, wie erwähnt, gegeben durch das Verhalten schraubenförmig verdrehter Kristallschichten. Sohneke<sup>1)</sup> der es zuerst näher studierte, fand bei Kombinationen von drei Glimmerblättchen (S. 52): „Es gibt bei einer Triade für jede Farbe 4 und nur 4, um 90° verschiedene Azimute des eintretenden Strahls, bei denen der austretende Strahl vollkommen polarisiert ist.“ ... (S. 29): „Für je 2 um 90° verschiedene Azimute ist die Schwingungsellipse des aus der Kom-

1) L. Sohneke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 16. 1876; ferner Ann. 5, p. 2.

bination austretenden Strahls nach Gestalt und Lage identisch, aber sie wird in entgegengesetztem Sinne durchlaufen.“ Bei einer aus 9 Blättchen bestehenden Glimmerkombination erhielt ich selbst ebenfalls in vier um  $90^\circ$  voneinander abstehenden Lagen linear polarisiertes Licht, in den mittleren Zwischenstellungen zirkularpolarisiertes; ebenso bei schraubenförmig verdrehten homogenen Schichten von flüssig-kristallinischem Paraazoxyphenetol.<sup>1)</sup>

Hat man bei einem Präparat, welches aus zwei um  $90^\circ$  gegeneinander gedrehten Teilen von gleicher Dicke, von welchen der eine den anderen umschließt (Fig. 15), besteht, den Polarisator so gestellt, daß aus dem einen Teil zirkularpolarisiertes Licht austritt, so ist dies auch bei dem anderen der Fall. Sie erscheinen deshalb beide gleich hell und bei schiefer Betrachtung oder bei Schiefstellung der Struktur (wie sie z. B. infolge von Annäherung eines behafteten Fadens eintreten kann) sieht man die trennende Spurlinie doppelt auf gleichmäßig erleuchtetem Felde.



Fig. 15.

Dreht man nun aber Präparat oder Polarisator um  $45^\circ$ , so tritt geradlinig polarisiertes Licht aus, derart, wie wenn von dem zirkularpolarisierten Licht im einen Teil nur die eine, im anderen nur die andere (zur ersten senkrechte) Komponente infolge der Wirkung eines gekreuzten Analysators übrig bliebe. Bei den zwei durch Doppelbrechung entstehenden, sich überdeckenden Gesichtsfeldern fehlt somit im einen das Licht des inneren Teils (weil es anders gebrochen wird als das des äußeren), im andern daß des äußeren, d. h. man erhält gerade die oben beschriebene, in den Figg. 10–14 dargestellte Erscheinung.

Von der Richtigkeit der Erklärung kann man sich überzeugen, wenn man wirklich einen Analysator hinzunimmt. Ist zuvor der Anblick der durch Fig. 16 dargestellte<sup>2)</sup>, so wird er bei Zufügung eines gekreuzten Analysators so wie Fig. 17 zeigt, d. h. der innere Teil erscheint weiß, der äußere grau. Bei Drehung des Analysators um  $90^\circ$ , wodurch er dem Polarisator parallel wird, erscheint der innere Teil gemäß

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 372. 1916.

2) Punktierung bedeutet hier und in den folgenden Figuren gelbe Farbe.

Fig. 18 schwarz auf gelbem Grunde. Dreht man nun das Präparat um  $90^\circ$ , so wird der Grund gemäß Fig. 19 weiß, dreht man weiter auch den Analysator um  $90^\circ$ , so daß er wieder wie bei Fig. 17 zum Polarisator gekreuzt ist, so erscheint der innere Teil nun gelb auf grauem Grunde (Fig. 20), wie es dem Dichroismus der Substanz entspricht.

Die Spurlinien sind, wie erwähnt, im allgemeinen nicht einfache Linien, sondern *Streifen von merklicher Breite*, deren Struktur eine *Zwischenstruktur zwischen den Strukturen der angrenzenden Felder* ist. Bei der zuerst betrachteten Stellung

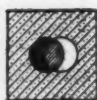


Fig. 16.

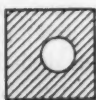


Fig. 17.

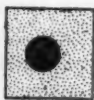


Fig. 18.



Fig. 19.

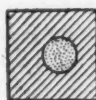


Fig. 20.

des Präparats, bei welcher sowohl das innere wie das äußere Feld zirkulärpolarisiertes Licht austreten lassen und gleich hell erscheinen (Fig. 15), treten solche breitere Spurlinien entsprechend ihrer Struktur so hervor, wie es eben von ausgedehnten Feldern bei um  $45^\circ$  verdrehter Nicolstellung beschrieben wurde, vorausgesetzt, daß sie infolge Schiefstellung der Struktur oder schiefer Durchsicht verdoppelt erscheinen. Man sieht zwei sich überdeckende Gesichtsfelder, von welchen das eine eine *weiße Spurlinie auf schwarzem Grunde* zeigt, das



Fig. 21.

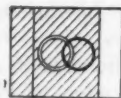


Fig. 22.

andere eine *schwarze auf hellem Grunde*, wie dies die Figg. 21 u. 22 andeuten, wobei die weiße Spurlinie durch eine Doppelinie wiedergegeben ist. Bei Drehung des Polarisators oder des Präparats um  $90^\circ$  erscheinen natürlich schwarz und weiß vertauscht, so daß man also, ausgehend von der in Fig. 23a angenommenen Stellung des Präparats bei sukzessiver Drehung

des Polarisators um je  $45^\circ$  die in den Figg. 23 b c d dargestellten Bilder erhält, worauf die Bilderreihe wieder von vorn beginnt. Zufügung eines zum Polarisator gekreuzten oder dazu parallelen Analysators ändert an den Bildern, welche nur die Spurlinien auf hellem Grunde zeigen, wie Fig. 23 b u. d nichts, da ja die Flächen zirkularpolarisiertes Licht austreten lassen, dessen Helligkeit durch Drehung des Analysators nicht beeinflusst wird.



Fig. 23 a.



Fig. 23 b.



Fig. 23 c.



Fig. 23 d.

Die dunklen Ränder der Figg. 23 a u. c erscheinen genau so, wie wenn erstere durch Auslöschung vermittelt eines zum Polarisator gekreuzten Analysators (der aber in Wirklichkeit nicht vorhanden ist), entstanden, die hellen so, wie wenn dieser gedachte Analysator zum Polarisator parallel wäre.

Bringt man zwischen Präparat und Polarisator ein Glimmerblatt, welches bei parallelen Nicols für sich allein rot erscheint, zwischen gekreuzten grün, so erscheinen in den Bildern Fig. 23 alle schwarzen Teile grün, die hellen rot, wie wenn wirklich ein Analysator Helligkeit und Dunkelheit bedingen würde. Beispielsweise überdecken sich bei Fig. 23 b u. d eine rote und eine grüne Spurlinie. Verschiebt man einen Gipskeil über dem Polarisator, so findet ein Wechsel von Rot und Grün statt, und dazwischen ein solcher von Weiß und Schwarz.

Benutzt man einen Gipskeil in Verbindung mit einem Analysator, so wechseln bei dessen Verschiebung einfache helle und dunkle Kreisflächen, zwischen welchen verdoppelte als Übergänge auftreten.

## 2. Die Fäden ohne Hof.

Da, wie bemerkt, die Präparate nie völlig rein sind, können sich an der Spurfläche sehr geringe Mengen fremden Stoffes vorfinden, nämlich von Mutterlauge, welche bei Ausscheidung der festen Kristalle aus der Schmelze in deren Zwischenräumen übrig geblieben ist und sich bei der Umwandlung der Kristalle in die flüssig-kristallinische Modifikation

wieder verflüssigt hat. Wegen des Selbstreinigungsvermögens der flüssigen Kristalle<sup>1)</sup> ist sie mit letzteren nicht mischbar und bildet einen feinen *Faden*, der infolge der Strukturstörung (falls keine Verdoppelung durch Doppelbrechung auftritt) als glatte schwarze Linie erscheint, gleichgültig, ob es sich um natürliches oder polarisiertes Licht handelt.

Manchmal ist eine Spurlinie wie Fig. 1 ganz oder teilweise mit einem solchen Faden bedeckt. Man erkennt dies, wenn man die in Fig. 4 dargestellte Verschiebung vornimmt, wobei der Faden am einen oder anderen Rande hängen bleibt, je nachdem er an der unteren oder oberen Glasfläche haftet, und diesen intensiv schwarz erscheinen läßt. Es kann natür-

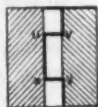


Fig. 24.



Fig. 25.



Fig. 26.

lich auch vorkommen, daß er sich in der Spurlinie hin- und herwindet, also teils unten teils oben haftet und dazwischen sich frei durch die kristallinische Flüssigkeit hindurchzieht. Das Bild verändert sich dann so, wie Fig. 24 für den Fall andeutet, daß der mittlere Teil des Fadens links, der übrige rechts haftet. Die Teile *uv* und *xy* sind die *freien Teile* des Fadens. Zieht man die beiden Felder immer weiter auseinander, so verlängern sich die freien Fäden entsprechend immer mehr, indem sie gerade gespannt bleiben, *ohne merkliche Änderung ihrer Dicke*. Werden sie von einer Flüssigkeitsströmung quer getroffen, so biegen sie sich durch und können ohne merkliche Änderung bis zu außerordentlicher Länge ausgezogen werden. Häufig erfolgt dabei Abschnürung eines ringförmig in sich zurücklaufenden Fadens gemäß Fig. 25, worauf sich der ursprüngliche Teil entsprechend dem Pfeil wieder zurückzieht.

Treffen sich zwei gebogene Fäden, so fließen sie zusammen und deformieren sich so, wie es der kürzesten möglichen Länge entspricht (Fig. 26). Da sie mit Mutterlauge gefüllte Röhrchen in der flüssig-kristallinen Masse darstellen, erklärt sich

1) O. Lehmann, *Physik. Zeitschr.* 11. p. 44. 1910; *Umschau* 14. p. 950. 1910; *Ann. d. Phys.* 47. p. 832. 1915.

das Verhalten durch Wirkung der Oberflächenspannung. Merkwürdig ist aber, daß sich die Fäden nie zu Tropfen zusammenziehen. Das wesentliche des Fadens ist offenbar die Verschiedenheit der Struktur von der der Umgebung, nicht die Mutterlauge.

Kleine feste Körperchen, die in der flüssig-kristallinen Schicht schwimmen und auf einen Faden auftreffen, bleiben an diesem hängen (Fig. 27) oder werden von ihm, falls er sich bewegt, mitgenommen.<sup>1)</sup> Auch dies ist nur durch Wirkung der Oberflächenspannung an der Grenze zwischen den beiden Flüssigkeiten zu erklären.



Fig. 27.

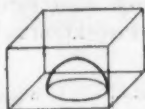


Fig. 28.

Fäden, welche nicht einer Spurlinie anliegen, zeigen im allgemeinen keine Verdoppelung. Immer beginnt ein solcher Faden, wie bei Fig. 24, an einem Punkte einer Spurlinie und endet an einem Punkte derselben oder einer anderen Spurlinie. Wird er durch eine Strömung über irgend eine Spurlinie hingeführt, so bleibt er gewöhnlich daran haften.

Sehr häufig ist der Fall, daß eine Spur- oder Störungsfläche nicht wie bei Fig. 9 sich durch die ganze Schicht von einer Glasfläche zur anderen erstreckt, sondern nur einen *einzigen* Rand, z. B. eine Spurlinie auf der unteren Glasfläche, besitzt (Fig. 28); wenn nämlich bei der Bildung der festen Kristalle sich zwei oder mehrere derselben übereinander ausgebildet hatten, so daß die oberen und unteren Häutchen verschieden sind. Die Störungsfläche zerteilt sich gewissermaßen in unendlich viele Glocken verschiedener Höhe, die alle dieselbe Spurlinie als Rand haben. Befindet sich sowohl auf der unteren wie auf der oberen Glasfläche ein solches Störungsgebiet, so beobachtet man zwischen gekreuzten oder parallelen Nicols, daß da, wo sich helle Spurlinien kreuzen, Dunkelheit entsteht, umgekehrt Aufhellung, offenbar wegen Summierung der Verdrehungen in den Störungsgebieten.

1) H. Deischa, Zeitschr. f. Kristallogr. 50. p. 28. 1911; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 39. p. 101. 1912.

Die eine Seite der Spurlinie Fig. 28 kann sich auch vom Glase abheben und als glatter, gebogener, feiner Faden frei durch die kristallinische Flüssigkeit hindurchziehen, ja es kann der Rest der Spurlinie ein gerader Streifen sein, auf dessen spitz zulaufenden Enden der bogenförmige Faden aufsteht, so daß das Störungsgebiet zu beiden Seiten des letzteren und darüber liegt. Bei Fig. 29 ist die Struktur der Schicht um  $90^\circ$  verdreht, die Schicht erscheint also zwischen gekreuzten Nicols hell und die Spurlinie als dunkler Streifen. Der bogenförmige Faden steht nicht senkrecht über letzterem, sondern ist durch eine Strömung in schiefe Lage gebracht, so daß er in der Projektion neben der Spurlinie zu liegen scheint.



Fig. 29.



Fig. 30.



Fig. 31.

Fig. 30 zeigt dasselbe Präparat zwischen parallelen Nicols, wobei die Spurlinie weiß (oder nach Drehung des Präparats um  $90^\circ$  gelb) auf schwarzem Grunde hervortritt. Ist der Polarisator allein vorhanden, so ist der Anblick derselbe, wie ihn Fig. 30 darstellt, nur ist das schwarze Feld durch ein gelbes zu ersetzen oder nach Drehung des Präparats um  $90^\circ$  durch ein weißes, während der Streifen gelb ist.

Ist nur der Analysator in der zum Polarisator gekreuzten Stellung vorhanden, so verschwindet der in Fig. 31 punktiert angedeutete Spurstreifen ganz, es ist nur der bogenförmige Faden auf weißem Felde sichtbar oder nach Drehung des Präparats um  $90^\circ$  auf gelbem Felde. (Der dargestellte Faden verlängerte sich schließlich infolge einer Strömung sehr stark und haftete dann im mittleren Teil am Glase, wo er sich zu einem unregelmäßig begrenzten Streifen verbreiterte.)

Ist die Höhe des Bogens Null, d. h. fällt der Faden mit der Mitte der (verbreiterten) Spurlinie zusammen, so erscheint letztere im polarisierten Licht weiß in gelbem Feld oder umgekehrt, in der Mitte durchzogen von einer schwarzen Linie (Fig. 32 a u. b); zwischen gekreuzten Nicols im einfachsten

Fälle hell (gelb oder weiß) auf dunklem Grunde (Fig. 33 a), wobei aber bei Verdrehung um  $45^\circ$  keine Auslöschung, sondern nur schwache Verdunkelung eintritt, oder dunkel auf hellem Grunde, falls das Feld die Polarisationssebene um  $90^\circ$  dreht (Fig. 33 b). Zwischen parallelen Nicols ist im letzteren Falle die Erscheinung dieselbe wie in Fig. 33 a, ohne Drehung wie in Fig. 33 b.<sup>1)</sup>



Fig. 32.



Fig. 33.

Bei der schematischen Zeichnung Fig. 34 a ist die Spurlinienfläche eine zum Glase senkrecht stehende Ebene, oben und unten begrenzt durch dem Glase anliegende Fäden, die zu beiden Seiten verbunden sind durch gerade, glatte, frei in der Flüssigkeit verlaufende bewegliche Fäden. Erhitzt man, so daß die

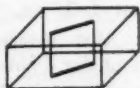


Fig. 34a.



Fig. 34b.

Unterseite der flüssig-kristallinen Schicht schmilzt (in isotrope Schmelze übergeht), so bleibt nur der am oberen Glase haftende Faden übrig, nebst den sich daran anschließenden freien Fäden, deren Enden sich in der Grenzfläche zwischen anisotroper und isotroper Schmelze befinden und hier nicht durch eine, sondern gewissermaßen durch unendlich viele Spurlinien verbunden sind (Fig. 34 b), d. h. durch ein ganzes Spurgebiet.

Die optischen Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols gleichen den in Fig. 32 u. 33 dargestellten, da die freien Fäden zu Punkten projiziert erscheinen und die Mittellinie dem am Glase haftenden Faden entspricht, die weiße (gelbe) bzw. schwarze (oder graue) Spurlinie dem zerfaserten anderen Faden.

1) Die Photographie Fig. 67 auf Taf. III in den Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13 stellt ein mehrfach verbogenes und verdrehtes Spurgebiet dar, dessen Rand mit einem Faden belegt ist. Der obere Rand ist scharf eingestellt, der untere erscheint deshalb natürlich verwaschen.

Stellt sich beim Abkühlen durch Verschwinden der isotropen Schmelze etwa in der einen Hälfte des Feldes wieder Berührung der anisotropen Flüssigkeit mit dem Glase her, so zieht sich dort das Band (der zerfaserte Faden) sofort wieder zu einer mehr oder minder feinen Spurlinie zusammen (Fig. 35, links, rechts ist nur isotrope Schmelze).

Die glatten Fäden, welche sich frei durch die Flüssigkeit hindurchziehen, erscheinen manchmal, aber verhältnismäßig selten, verdoppelt, doch ist der Abstand der beiden Bilder nicht konstant, ja sie können geradezu in einem Moment doppelt erscheinen, im nächsten nicht mehr, da sich die Struktur

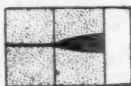


Fig. 35.



Fig. 36.

infolge von Strömungen geändert hat. Zieht sich ein Faden über die im polarisierten Licht auftretenden weißen und gelben Felder hin, so erscheint er häufig an dickeren Stellen derart verdoppelt, daß intensiv schwarze und blasse Stücke abwechseln entsprechend der Ausdehnung der Felder, wie Fig. 36 andeutet. Den Grund konnte ich nicht ermitteln.

Fügt man noch einen Analysator bei, wobei sich wegen der Verschiedenheit des oberen und unteren Häutchens die Felderteilung ändert, so erscheint der Faden wieder (wie bei Fig. 36) dunkel oben, soweit die Felder gelb, dagegen unten wenn sie weiß sind. Ferner zeigen sich häufig Andeutungen einer abnormen Lichtbrechung in der Nähe der Fäden. Einmal sah ich einen solchen Faden verdreifacht anstatt verdoppelt.

### 3. Fäden mit Hof.

Besonders häufig ist die Bildung eines schwach lichtbrechenden *halb- oder ganzisotropen Hofes* bedingt durch Verminderung der molekularen Richtkraft durch lokale Anhäufung fremder Moleküle derart, daß im ersten Fall nur diejenigen Achsen der Moleküle sich parallel stellen (und zwar parallel zum Faden), längs welchen die Lichtabsorption am geringsten, die Lichtgeschwindigkeit am größten ist, im andern überhaupt keine Parallelstellung eintritt, ohne daß deshalb die Substanz etwa mit der isotropen Schmelze identisch würde, wie es sein müßte,

wenn deren Moleküle dieselben wären. Ein solcher kann (selten) nur an einem Ende vorhanden sein (Fig. 37) und allmählich verlaufen, gewöhnlich erstreckt er sich aber auf die ganze Länge des Fadens und hat *gleichmäßige (scheinbare) Dicke, die mit der Dicke der Schicht zunimmt*. Fig. 38 zeigt einen solchen „behoften“ Faden, welcher zwei Punkte einer geschlossenen, kreisförmigen, dem Glase anliegenden Spurlinie verbindet und sich bogenförmig frei durch die Flüssigkeit hindurchzieht. Fig. 39 zeigt den Faden in polarisiertem Licht



Fig. 37.



Fig. 38.



Fig. 39.

als Doppellinie auf weißem Felde. Nach Drehung des Präparats um  $90^\circ$  erscheint er von dunklem Hof umgeben auf gelbem Felde, gemäß Fig. 40. Zuweilen zeigt sich vom Hofe nur eine schwache Andeutung.

Wird nur der Analysator in gleicher Stellung gebraucht, so erscheint der Faden ebenso wie in Fig. 40, doch gewöhnlich mit sehr dunklem Hof, nach Drehung um  $90^\circ$  wie Fig. 39.



Fig. 40.



Fig. 41.

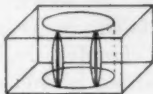


Fig. 42.

Werden Polarisator und Analysator gleichzeitig in gekreuzter Lage benutzt, so ist das Bild bei um  $90^\circ$  verdrehter Struktur noch dasselbe, wie Fig. 39, doch erscheint bei der Stellung Fig. 40 das Feld grau. Sind die beiden Nicols parallel, so erscheint der Faden in der Lage Fig. 39 *weiß mit schwarzen Rändern auf weißem Feld*, in der Stellung Fig. 40 *gelb mit intensiv schwarzem Hof auf schwarzem Feld* (Fig. 41). In natürlichem Licht, welches als Kombination zweier rechtwinklig zueinander polarisierter Strahlen betrachtet werden kann, von welchen der eine das Feld gelb, der andere es weiß erscheinen

läßt, erhält man eine Übereinanderlagerung der Figg. 39 u. 41, d. h. grauen Hof auf weißgelbem Feld (Fig. 38).<sup>1)</sup>

In Fig. 42 sind zwei Fäden mit Hof dargestellt, welche sich von je einem Punkt einer oberen zu einem Punkt der zugehörigen unteren Spurlinie erstrecken, was häufig vorkommt, ebenso wie der Fall, daß noch mehr als zwei solcher Fäden vorhanden sind. Sie haben das Bestreben, sich zu nähern, und verschwinden beim schließlichen Zusammentreffen plötzlich.

Häufig sieht man ferner behofte Fäden zwei Punkte zweier nicht behoften Fäden oder zwei Punkte desselben Fadens verbinden. In polarisiertem Lichte, bei welchem das Feld weiß gefärbt ist, scheint dann der nicht behofte Faden an den Verbindungsstellen Unterbrechungen zu haben, der



Fig. 43.



Fig. 44.

behofte erscheint doppelt, wie die Figg. 43 u. 44 andeuten. Bei gelbem Feld ist die Doppellinie in den dunkeln Hof eingeschlossen, welcher über die Unterbrechungsstelle hinausragt.

Natürlich verhalten sich die behoften Fäden, da ihr Kern ein hofloser Faden, event. eine feine, mit Mutterlauge gefüllte Röhre ist, im wesentlichen ebenso wie die Fäden ohne Hof. Ein Zerfallen in Tröpfchen oder Zusammenziehung in einen einzigen Tropfen, wie es Flüssigkeitsfäden in Luft oder in gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten zeigen, wurde nie beobachtet. Wenn sie plötzlich verschwinden, so entleeren sie ihren Inhalt, falls sie solchen haben, in die dünne Schicht Mutterlauge zwischen Glasoberfläche und anisotroper Flüssigkeit, mit welcher sie (an ihren Enden) in Verbindung stehen oder während des Verschwindens in Verbindung kommen.

Bei Strömungen der anisotropen Flüssigkeit, in welcher sie enthalten sind, können sich die behoften Fäden ebenso wie die hoflosen oder wie die „öligen Streifen“ der schleimigflüssigen Kristalle *beliebig verlängern oder verkürzen*, im all-

1) Deutlichere Vorstellung als diese schematischen Figuren geben die Photographien Figg. 68 u. 69 auf Taf. IV in den Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13, die hiernach keiner weiteren Erklärung bedürfen.

gemeinen ohne Änderung der Dicke, vermutlich, weil letztere durch die Strukturänderung bedingt ist. Entsprechend Fig. 26 können sie auch mit anderen *zusammenfließen* unter gleichzeitiger Zerteilung, doch zeigt sich dabei die merkwürdige Erscheinung, daß unter Umständen zwei parallele Fäden, die sich seitlich nähern, im Moment des Zusammenfließens plötzlich verschwinden. Auch die in Fig. 25 dargestellte *Abschnürung eines Ringes* kommt bei heftiger Strömung häufig vor; solche Ringe können sogar ganz von selbst entstehen. Sie stellen aber keine Gleichgewichtsformen dar, denn nach einiger Zeit *ziehen sie sich zusammen und verschwinden*.

Einmal beobachtete ich den sonderbaren Fall<sup>1)</sup>, daß von einem Punkte der einen Glasfläche sich vier behofte Fäden nach vier etwa gleich weit voneinander entfernten Punkten einer ringförmigen Spurlinie auf der anderen Glasfläche sich hinzogen, während sonst solche aufeinanderfolgende, von derselben Spurlinie ausgehende Fäden sich paarweise vereinigen und gleichzeitig verschwinden, was hier wegen des Anhaftens der vier Enden am Glase nicht geschehen konnte.

Die Struktur des Hofes eines Fadens läßt sich in folgender Weise erkennen. Fig. 45 stelle die Struktur einer geraden am

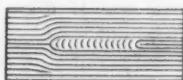


Fig. 45.

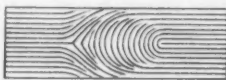


Fig. 46.

Glase haftenden Spurlinie dar<sup>2)</sup>, von deren Enden Fäden ausgehen wie bei Fig. 34 a. Die Struktur der beiden Enden zeigt charakteristische Unterschiede. Ich nenne die Struktur rechts einen „*halben Kernpunkt*“, die links einen „*halben Konvergenzpunkt*“.<sup>3)</sup> Die auf der Grenze der anisotropen Schicht gegen die Schmelze zerfaserte Spurlinie (Fig. 34 b) hat entsprechend eine Struktur gemäß Fig. 46, welche sich im polarisierten

1) Photographie in den Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. Figg. 70 u. 71.

2) Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912. Nr. 13. p. 23; ähnlich G. Friedel u. F. Grandjean, l. c.

3) Die Striche könnten natürlich auch um 90° gedreht sein.

Licht verrät durch gelbe oder weiße Felder (Figg. 47 u. 48) und entsprechende dunkle Sektoren zwischen gekreuzten Nicols. Die Enden des behooften Fadens, welche in den Endpunkten der Spurlinie gemäß (Fig. 34 b) aufstehen, erscheinen fein zugespitzt und ähnlich wie bei Beugungserscheinungen *gerippt* oder *stufenartig* gestaltet.<sup>1)</sup> Man muß den Faden (Fig. 49<sup>2)</sup>) umgeben denken von Molekülreihen, die in den Ausgangspunkten



Fig. 47.

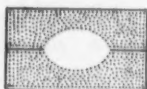


Fig. 48.



Fig. 49.

der Sektoren endigen und, obschon im wesentlichen dem Faden parallel, allseitig gegen die Enden hin gekrümmt sind, so daß eine Lichtbrechung ähnlich der in den Figg. 82—84 skizzierten (unten p. 472) zustande kommt, die bedingt, daß dort schon ohne Zufügung eines Analysators schwarze Sektoren auftreten (vgl. Fig. 61), die sich beim Drehen des Präparats oder des Nicols an beiden Seiten nicht in gleicher Weise drehen. Die Enden des Fadens, gegen welche die Molekülreihen konvergieren, verhalten sich nämlich auf gelben Feldern wie Halbkugeln aus schwächer lichtbrechender Substanz, nicht auf weißen Feldern. Man sieht natürlich bei Beobachtung eines geraden in der Seherichtung liegenden Fadens im polarisierten Licht nur diejenigen Sektoren, welche der in den Figg. 45 u. 46 dargestellten Struktur der *Oberflächenschicht* entsprechen, so wie bei verdrehten homogenen Schichten nur die Struktur desjenigen Häutchens zum Ausdruck kommt, welches dem Nicolischen Prisma zugewandt ist. Solche gerade Fäden beobachtet man, wenn beide Oberflächen der anisotropen Schicht frei sind

1) Um die Punkte sieht man auch wohl einseitige farbigen *Beugungsringen* ähnliche Erscheinungen, wie ich sie bei großen Kristalltropfen beschrieben habe (O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. VI. Figg. 53b u. 55b). Vgl. auch G. Friedel u. F. Grandjean, l. c. p. 38 Anm. Die Farben sind aber nicht Beugungs-, sondern Polarisations-Subtraktionsfarben.

2) Die Punktierung bedeutet hier isotrope Schmelze.

und sich auf beiden die in Fig. 46 dargestellte Molekularanordnung befindet. Dann kann sich nämlich die Struktur auch in sämtlichen zwischenliegenden Schichten in ähnlicher Weise vorfinden, d. h. es erstrecken sich von den oberen bis zu den unteren ausgezeichneten Punkten ein „*heller Kernfaden*“ (Fig. 50 *a—b*) bzw. ein „*halber Konvergenzfaden*“, die

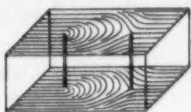


Fig. 50.

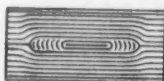


Fig. 51.

gemäß Obigem im polarisierten Licht am unteren bzw. oberen Ende schwarze Sektoren zeigen müssen, je nachdem man das Nicolische Prisma unter oder über dem Präparat einschaltet.

Durch Vereinigung zweier Spurlinien der in Fig. 45 angenommenen Art mit den Enden, an welchen sich die halben Kernpunkte befinden, geht die in Fig. 51 u. 52 gezeichnete

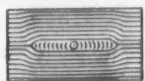


Fig. 52.

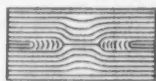


Fig. 53.

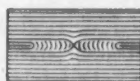


Fig. 54.

Struktur hervor, bei welcher sich in der Mitte ein „*ganzer Kernpunkt*“ befindet. Auch diese kann man sich wieder gemäß Fig. 46 verbreitert denken. Gleiches gilt, wenn die Vereinigung entsprechend Figg. 53 u. 54 mit den anderen Enden erfolgt, wobei in der Mitte ein „*ganzer Konvergenzpunkt*“ auftritt.

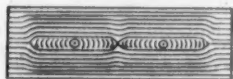


Fig. 55.

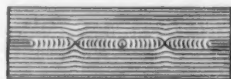


Fig. 56.

Im ersten Fall erhält man zwischen parallelen übereinstimmenden Oberflächen einen „*ganzen Kernfaden*“ zwischen zwei halben Konvergenzfäden, im zweiten einen „*ganzen Konvergenzfaden*“ zwischen zwei halben Kernfäden.

Auch solche kombinierte Strukturen können sich zu noch komplizierteren zusammensetzen, z. B. zwei der ersten gemäß Fig. 55, zwei der letzten gemäß Fig. 56, wobei man einen

ganzen Konvergenzpunkt, zwei ganze Kernpunkte und zwei halbe Konvergenzpunkte erhält, bzw. einen ganzen Kernpunkt, zwei ganze Konvergenzpunkte und zwei halbe Kernpunkte.

Sehr häufig ist der Fall der Bildung von je einem ganzen Kern- und einem ganzen Konvergenzfaden, wie ihn Fig. 57 darstellt. Dem gezeichneten Verlauf der Molekülreihen gemäß erhält man auch hier wie bei Figg. 47 u. 48 an jedem ein paar gelber und weißer Sektoren (Fig. 58), und zwar am unteren

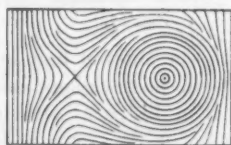


Fig. 57.

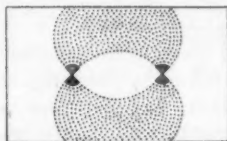


Fig. 58.

bzw. oberen Ende, je nachdem das Nicolsche Prisma unten oder oben eingeschaltet wird. Die gelben zeigen durch Lichtbrechung erzeugte schwarze Sektoren, weil (wie auf p. 464 erwähnt) infolge der halbkugelförmigen Gestalt des Hofes eine



Fig. 59.

Lichtbrechung ähnlicher Art eintritt wie bei Konkavlinsen wegen dessen geringem Brechungsindex. Die gelben Sektoren, welche bei großem Abstand der Punkte gradlinig begrenzt sind (Fig. 59), erscheinen deshalb mehr oder weniger dunkel, in der Nähe der Mitte sogar schwarz, während die weißen Sektoren eine solche Schattierung nicht zeigen.

Dreht man das Polarisationsprisma, so wandern natürlich die Sektoren des Kernpunkts mit gleicher Winkelgeschwindigkeit mit, die des Konvergenzpunkts drehen sich zwar auch mit gleicher Winkelgeschwindigkeit, aber entgegengesetzt. Dreht man das Präparat (während das Polarisationsprisma fest bleibt), so bleiben die Sektoren des Kernpunkts stehen, die des Konvergenzpunkts drehen sich in gleicher Richtung mit dem Präparat mit doppelter Winkelgeschwindigkeit, was sich ohne weiteres aus dem Struktur-schema Fig. 57 ergibt.

Beispielsweise ist also nach Drehung des Analysators um  $45^\circ$  bzw.  $90^\circ$  die Stellung der Sektoren die in Figg. 60 bzw. 61

dargestellte und nach Drehung des Präparats um  $45^\circ$  bzw.  $90^\circ$  die in Figg. 60 bzw. 58 skizzierte.

Sind die Strukturen an beiden Enden des Hofes gleichartig, sind z. B. beide Kern- bzw. Konvergenzpunkte, so ändert sich natürlich durch Beifügung eines zum Polarisator parallelen Nicols nichts, außer daß noch ein mehr oder minder *blaßes Kreuz* hinzutritt, dessen Arme die Sektoren einschließen,

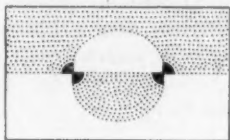


Fig. 60.

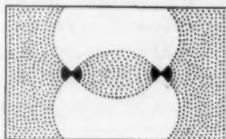


Fig. 61.

da sich wegen der Schraubenstruktur elliptisch polarisiertes Licht bildet, dessen eine Komponente zum Analysator gekreuzt ist, somit ein schwarzes Kreuz bedingen würde, wenn sie allein vorhanden wäre.

Wird der Analysator um  $90^\circ$  gedreht, so dreht sich damit auch das obere Sektorenpaar, während das untere in seiner Lage bleibt, es decken sich somit überall weiße und gelbe Felder, ein Wechsel der Quadrantenfärbung tritt nicht mehr ein, alles ist blaßgelb; das Kreuz dagegen erscheint fast schwarz, da nun die Hauptkomponente des elliptisch polarisierten Lichtes vom Analysator ausgelöscht wird. Beim Drehen des Präparats bleibt natürlich das Kreuz des Kernpunkts stehen, während das

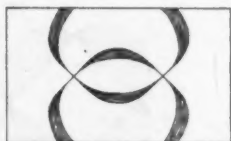


Fig. 62.



Fig. 63.

des Konvergenzpunkts sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit mitbewegt.<sup>1)</sup> Ist also anfänglich die Stellung die in Fig. 62 gezeichnete, so ist nach Drehung um  $45^\circ$  entgegen dem Uhr-

1) Vgl. auch G. Friedel u. F. Grandjean, l. c. p. 34.

zeiger die Lage der Kreuze und der sie verbindenden Fäden die in Fig. 63 dargestellte.

Gemäß der Verdrehung der Struktur erscheint im allgemeinen das Kreuz nicht dann vollkommen schwarz, wenn die Nicols gekreuzt oder parallel sind. Man kann definieren: Die schwarzen Kreuze und die sie verbindenden schwarzen Streifen, (sowie die zwei von halben Kern- oder Konvergenzpunkten ausgehenden schwarzen Streifen) sind die geometrischen Orte derjenigen Punkte, wo nicht elliptisch- oder zirkularpolarisiertes Licht austritt, sondern geradlinig polarisiertes, dessen Polarisationssebene um den gleichen Betrag gedreht ist, wie die des Analysators gegen die Kreuzungsstellung.

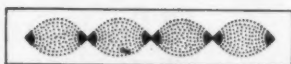


Fig. 64.

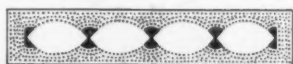


Fig. 65.

Aus dem Gesagten ergibt sich leicht das Verhalten kettenförmig aneinandergereihter Kern- und Konvergenzpunkte mit



Fig. 66.



Fig. 67.

halben Punkten am Anfang und Ende der Kette (Figg. 55 u. 56), wie sie oben besprochen wurden. Die Figg. 64 u. 65



Fig. 68.



Fig. 69.

zeigen derartige Kombinationen in polarisiertem Licht, Figg. 66 u. 67 zwischen gekreuzten Nicols; ferner die Fig. 68 in sich zurücklaufende Ketten (bei welchen die halben Kernpunkte

fehlen<sup>1)</sup>) zwischen gekreuzten Nicols. Aus der Drehungsrichtung der Büschel in Fig. 68 bei Drehung des Analysators war zu schließen, daß sich rechts und links ein Kernpunkt, oben und

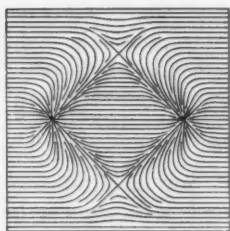


Fig. 70.

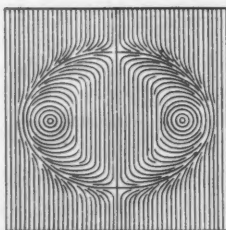


Fig. 71.

unten ein Konvergenzpunkt befand. Bei Fig. 69 war der Analysator bis zur Parallelstellung mit dem Polarisator gedreht. Die Figg. 70 u. 71 geben Strukturschemata, aus welchen man diese optischen Erscheinungen ableiten kann.

#### 4. Die Struktur der Höfe.

Von jedem der Kern- oder Konvergenzpunkte muß man sich einen mit Hof versehenen Faden in der Sehrichtung nach der gleichartigen Figur auf der gegenüberliegenden Oberfläche verlaufend denken. Die Struktur im Hofquerschnitt ist aber halbisotrop (p. 460) nicht strahlig oder konzentrisch. Würde man diejenige Lage, welche die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes haben muß, damit die Absorption die stärkste



Fig. 72a.



Fig. 72b.



Fig. 73a.



Fig. 73b.

wird, also gelbe Färbung auftritt, durch feine Striche bezeichnen, so wäre im Fall eines „Kernfadens“, falls so die Molekularanordnung durch Fig. 72 a oder 73 a dargestellt würde

1) Zahlreiche Photographien nach der Natur findet man in meinem Buche „Flüssige Kristalle“, 1904, Taf. XIV–XVII, speziell eine Kette wie Fig. 167 auf Taf. XIV, Fig. 2.

und die Schwingungsrichtung des Lichtes die senkrechte Richtung der Figur wäre, die Lage der gelben Sektoren die in Fig. 72 b bzw. 73 b gezeichnete sein. Bei Drehung der Moleküle um  $45^\circ$  (Fig. 74 a u. 75 a) würden die Sektoren wie in Fig. 74 b bzw.



Fig. 74a.



Fig. 74b.



Fig. 75a.



Fig. 75b.

75 b liegen. Tatsächlich kommen nicht nur diese, sondern auch andere Anordnungen vor, so daß man sich am ehesten die Vorstellung machen könnte, die Moleküle seien Blättchen von rechteckigem oder rhombischem Querschnitt, deren Normale

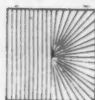


Fig. 76.



Fig. 77.

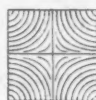


Fig. 78a.

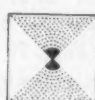


Fig. 78b.

zur Achse des Fadens senkrecht steht, deren Flächen aber derart verdreht sein können, daß die Richtung der stärksten Lichtabsorption eine der in Fig. 72—75 gezeichneten Lagen hat. Bei einem *halben* Kernfaden wäre die eine Hälfte dieser Figuren durch parallel angeordnete Striche zu ersetzen, wie die Fig. 76 u. 77 für die ersten beiden Fälle zeigen.

Ganz dieselben verschiedenen Arten von Strukturen ergeben sich für die ganzen und halben Konvergenzfäden. So



Fig. 79.



Fig. 80.

würde z. B. für den einfachsten Fall eines Konvergenzfadens die Struktur gegeben sein durch Fig. 78 a, die dadurch bedingte Anordnung der Büschel durch Fig. 78 b. Ein halber Konvergenzfaden kann die Struktur Fig. 79 oder Fig. 80 haben oder

Zwischenformen zwischen diesen beiden, wie sie sich durch Verdrehung der Moleküle nach Analogie von Fig. 74 u. 75 ergeben. Im Hofe der Fäden ist die zu den Molekülblättchen senkrechte Richtung dem Faden parallel (mit Ausnahme des

Gebietes der Enden, wo Übergänge zur sphärolithischen Anordnung eintreten), falls der Hof nicht ganz isotrop ist.

Kommen die freien Oberflächen der anisotropen Schicht mit dem Glas in Berührung, wenn infolge von Abkühlung die trennende dünne Schicht isotroper Schmelze verschwindet, so ziehen sich die Sektoren gemäß Fig. 35 wieder zu Spurlinien oder Spurstreifen zusammen. Diese können dabei auf der oberen und unteren Glasfläche verschiedene Richtung haben, z. B. sich kreuzen, wie die Figg. 81 a, b, c, d andeuten.



Fig. 81 a.



Fig. 81 b.



Fig. 81 c.



Fig. 81 d.

Fig. 81 a ist der Anblick solcher gekreuzter Spurlinien, wenn nur der Polarisator eingeschaltet ist, wobei nur das untere Häutchen zur Geltung kommt, Fig. 81 b dasselbe, wenn nur der Analysator und zwar in paralleler Stellung vorhanden ist (Wirkung des oberen Häutchens allein), Fig. 81 c wenn beide Nicols zugleich eingeschaltet sind, und Fig. 81 d, wenn der Analysator zum Polarisator gekreuzt wird. Man erhält also in diesem Falle ein schwarzes Kreuz mit sehr dünnen Armen.<sup>1)</sup>

Bei *schief stehenden Fäden* zeigen sich analoge Erscheinungen wie bei senkrecht, d. h. in der Sehrichtung stehenden, und man kann unschwer alle Übergänge zu den auf p. 472 besprochenen horizontalen Fäden, die quer zur Sehrichtung liegen, verfolgen.

Um das *optische Verhalten der Höfe der Fäden* zu erklären, muß man annehmen, der Brechungsindex für Strahlen, welche die Blätter senkrecht zu ihrer Fläche durchdringen, sei relativ gering und nicht merklich verschieden von demjenigen der Strahlen, welche die Blättchen parallel durchdringen, für welche die Lichtabsorption die kleinste ist, und auch für sie habe die Lichtabsorption den kleinsten Wert. Die Blättchen in der homogenen Schicht ständen hochkant auf den Glasflächen und der andere der

1) Es kann natürlich auch der Fall eintreten, daß die Kontraktion nur oben oder unten eintritt, falls nur eine Glasfläche von der anisotropen Schicht benetzt wird.

beiden sie senkrecht durchdringenden Strahlen habe relativ großen Brechungsindex und für diesen sei auch die Lichtabsorption stark, so daß, wenn nur Strahlen dieser Art vorhanden sind, die Schicht intensiv gelb erscheinen muß.

Beispielsweise beim Lichtdurchgang durch eine von einem behohten Faden durchgezogene Schicht, deren Struktur durch Fig. 82 dargestellt ist (die radiale Schraffierung bedeute isotrope Struktur) wird die Brechung in sehr verschiedener Weise erfolgen, je nachdem die Schwingungsrichtung des Lichtes übereinstimmt mit der Richtung der schwächsten oder stärksten Lichtabsorption der homogenen Schicht. Im ersten Falle, in welchem diese, sowie auch der Hof des Fadens, weiß erscheint, geht das Licht durch letzteren vollkommen ungebrochen hindurch, der Hof bleibt somit unsichtbar, nur der

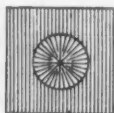


Fig. 82.

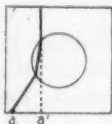


Fig. 83.

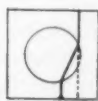


Fig. 84.

Faden erscheint auf weißem Grunde. Wird aber der Polarisator um  $90^\circ$  gedreht, so daß das Feld gelb erscheint, so setzt sich die Schicht gewissermaßen aus zwei plankonkaven Zylinderlinsen zusammen, die mit den konkaven Seiten einander zugekehrt sind, da das Innere des Hofes nur geringen Brechungsindex besitzt; der Hof wird also fast schwarz.

Daß dem wirklich so ist, erkennt man z. B. bei Annäherung des Fadens gegen ein auf der unteren Glasfläche liegendes Partikelchen  $a$ , wie in Fig. 83. Dasselbe wird plötzlich scheinbar gegen die Achse hingezogen unter bedeutender Verzerrung seiner Form, da ein von ihm ausgehender Lichtstrahl so gebrochen wird, wie die Figur andeutet, so daß das Partikelchen nun dem Beobachter bei  $a'$  zu liegen scheint.

Liegt ein solches Partikelchen  $a$  in der Nähe der Achse eines ruhenden Fadens, wie in Fig. 84, so scheint es dem Beobachter außerhalb des Hofes bei  $a'$  zu liegen, da das Licht wie angedeutet gebrochen wird. Senkt man den Mikroskoptubus, so wandert es scheinbar gegen den Faden hin, d. h. das Bild

nähert sich der wirklichen Lage des Partikelchens; beim Heben des Tubus entfernt es sich wieder. Parallele Lichtstrahlen müssen gemäß Fig. 85<sup>1)</sup> derart gebrochen werden, daß sie sich über dem Hofe zu zwei dem Faden parallelen Brennstreifen vereinigen, welche einen Raum begrenzen, in welchen kein Licht eindringt. Man muß also, wenn der Tubus genügend gehoben wird, einen *breiten dunklen Streifen* sehen, *welcher von zwei hellen Linien eingefasst wird*, was tatsächlich zutrifft. Bei Scharfstellung des Fadens wird man diese Brennstreifen nicht sehen, *der Faden selbst aber wird als heller Streifen auf dunklem Grunde erscheinen*. Je größer der Durchmesser des Hofes, um so geringer wird der Grad der Dunkelheit sein. Im natürlichen Licht, das als Kombination zweier rechtwinklig zueinander stattfindenden Schwingungen betrachteter Art angesehen werden kann, erhält man Übereinanderlagerung beider Bilder, d. h. einen grauen Hof.



Fig. 85.

Zu beachten ist natürlich, daß das Gebiet des Hofes nicht so scharf von dem Gebiet der homogenen Schicht abgesondert sein kann, wie es die Figg. 82—85 darstellen, es werden sich vielmehr an der Grenze *Übergänge von der einen Struktur zur anderen durch schraubenförmige Verdrehungen* bilden, welche zu optischen Erscheinungen ähnlicher Art Anlaß geben, wie sie oben beschrieben wurden. Insbesondere wird für die Farbe des Feldes, also auch für die Schattierung des Hofes bei unter dem Präparat eingeschaltetem Nicol das untere auf dem Glase haftende anisotrope Häutchen maßgebend, bei oben eingeschalteten das obere; ebenso für das Maß der Verdunkelung. *Die Verdunkelung des Hofes ist aber ganz unabhängig von der Orientierung des Fadens gegen das Häutchen*, sie hängt nur ab von der Orientierung gegen das Polarisationsprisma, welches ihm zugewendet ist. Zieht sich beispielsweise ein behofter Faden über mehrere verschieden orientierte und deshalb abwechselnd weiß und gelb erscheinende Felder, wie Fig. 86 andeutet, so ist er schwarz auf allen gelben, weiß, d. h. fast unsichtbar, auf allen weißen Feldern. Ein ringförmig

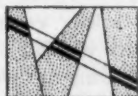


Fig. 86.

1) Vgl. auch O. Lehmann, Ann. d. Phys. 35. p. 203. Fig. 11. 1911.

in sich zurücklaufender Faden erscheint an allen Stellen von gleich breitem und gleich schwarzem Hof umgeben, wenn er sich auf gelbem Feld befindet (Fig. 87), ganz ohne Hof dagegen auf weißem Feld.



Fig. 87.

##### 5. Stärkere Verunreinigung.

Bei stärkerer Verunreinigung kommt es vor, daß die Verdrehung der Molekülreihen mit zunehmendem Abstand von der Achse des Fadens regelmäßig zunimmt. In diesem Falle sind sowohl die weißen und gelben Sektoren wie auch die schwarzen Kreuze entsprechend spiralig verdreht, wie die Figg. 88 u. 89, erstere für parallele, letztere für unter  $45^\circ$  verdrehte Nicols für einen bestimmten Fall zeigen. Die Verdrehung bei einem Kern- und Konvergenzpunktpaar (Fig. 57) muß wohl der Fig. 90<sup>1)</sup> entsprechen, doch läßt sich dies schwer



Fig. 88.



Fig. 89.



Fig. 90.

feststellen. Jedenfalls ist die Verdrehung bei Konvergenzpunkten die entgegengesetzte. Ein solches Punktpaar besteht häufig aus den in der freien Oberfläche gelegenen Enden eines gebogenen behafteten Fadens, wie ihn Fig. 49 darstellt. Scheinbar sucht die molekulare Richtkraft (spontane Homöotropie) die Strukturstörung zu beseitigen, die beiden Punkte nähern sich unter entsprechender Verkürzung des Fadens und verschwinden plötzlich in dem Momente der Begegnung, wobei der Faden die Oberfläche erreicht und den Inhalt an Mutterlauge, falls er solche enthält, an die angrenzende Schicht von Mutterlauge abgibt. In solchem Fall ist der Vorgang zum Teil eine Wirkung der Oberflächenspannung, welche Verkürzung des Fadens anstrebt. Das plötzliche Verschwinden zweier zusammenstreichender paralleler, zur Oberfläche senkrechter Fäden, welche beiderseits an freier Oberfläche endigen und von welchen der eine ein Kern-, der andere ein Konvergenzfaden ist, läßt sich

1) Bei dieser Figur, sowie bei den Figg. 58, 60, 61, 64, 65 u. 69 sollten die schwarzen Konvergenzpunktsektoren nicht wie die der Kernpunkte nach außen konvex, sondern konkav begrenzt sein.

in gleicher Weise deuten, wenn man annimmt, daß sie bei der Begegnung analog wie bei Fig. 26 in der Mitte aufbrechen und zu zwei gebogenen Fäden voriger Art zusammenfließen.

Sowohl durch Dehnung behofter Fäden, wie durch Zusammenfließen solcher können eingeschnürte Stoßstellen wie Figg. 91 u. 92 entstehen, was vermutlich darauf beruht, daß an dieser Stoßstelle die Struktur der beiden Teile eine verschiedene ist, etwa auf der einen Seite entsprechend einem



Fig. 91.



Fig. 92.



Fig. 93.

Kernpunkt, auf der anderen Seite entsprechend einem Konvergenzpunkt. Haben derartige Fäden mit Stoßstellen eine Form wie sie Fig. 93 zeigt, so erkennt man an diesen Stellen bei Durchsicht von oben schon bei Verwendung nur eines Nicolschen Prismas schwarze Kreuze entsprechend den gekreuzten schwarzen Sektorenpaaren jedes einzelnen Fadenendes.



Fig. 94.



Fig. 96.

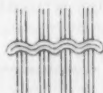


Fig. 95.

Bei Zusatz einer sehr geringen Menge Kolophonium erfolgt auch eine Verbiegung der Fäden, so daß sie sich nicht wie bei reinen Präparaten zu kreisförmigen Ringen zusammenschließen können, sondern nur zu Formen wie Fig. 94. Ein solcher Faden zeigt, obschon umgeben von gleichartiger tropfbarflüssig-kristallinischer Masse scheinbare *Steifigkeit*. Parallel nebeneinander verlaufende Fäden fließen nicht zusammen, sie bewahren überall gleiche Dicke. Ein quer darüber gelegter Faden biegt sich entsprechend aus Fig. 95, auch kann sich ein Faden in Form eines geschlossenen Ringes um einen anderen herumlegen<sup>1)</sup> (Fig. 96).

1) Vgl. auch mein Buch „Flüssige Kristalle“, 1904, Taf. XXII.

Diese Steifigkeit ist nur eine scheinbare, da (z. B. im Fall der Verschiebung eines Fadens durch Annäherung eines zweiten) nur eine *Verschiebung der Struktur* eintritt. In die Masse eingestreute Partikelchen würden ebenso unverändert an ihrer Stelle verbleiben, wie auf Wasser schwimmende Holzstückchen beim Fortschreiten von Wellen, deren eine die andere zu verdrängen scheint. Sofern eine wirkliche Massenbewegung stattfindet, beruht sie wohl auf der als „Selbstreinigungsvermögen“ bezeichneten Wirkung der molekularen Richtkraft, welche allmählichen Übergang der kristallinen Masse in die des isotropen Hofes hindert. Vielleicht läßt sich die Erscheinung mit der Kristallisationskraft fester Kristalle in Beziehung bringen.

Bei *Kristalltropfen* ist die freie Grenzfläche gegen isotrope Schmelze oder Mutterlauge in der Nähe der Fadenenden gebogen, die von letzteren ausgehenden Kernpunktstrukturen begegnen sich im Rande der „Zwillingsfläche“, an welchem wohl eine Verdrehung der Moleküle stattfindet.<sup>1)</sup> Wahrscheinlich erstreckt sich diese Verdrehung nur auf geringe Tiefe, so daß gleiches auch von der Zwillingsfläche gilt. Letztere kann wohl auch ganz fehlen, denn bei vielen Kristalltropfen läßt sich eine solche Fläche nicht nachweisen. Beim Zusammenfließen der Kristalltropfen zu einer inhomogenen Schicht (Fig. 97)



Fig. 97.



Fig. 98.



Fig. 99.

nehmen die Grenzflächen die Form von *Röhren* an, welche die Kernfäden umschließen und die Konvergenzfäden zwischen sich pressen. Auch hier tritt häufig nur der *eine Rand* der Grenzfläche sichtbar hervor, speziell derjenige, welcher an einer freien Oberfläche liegt. Vermutlich fehlt der andere Teil der Grenzfläche ganz, *die Verdrehung der Moleküle findet also nur an der freien Oberfläche statt und erstreckt sich nur auf geringe Tiefe*. Biegt sich der Faden in einem Tropfen infolge von Beimischungen durch (Fig. 98), so verdreht er sich auch gleichzeitig, so daß bei Betrachtung von oben die Lage der Faden-

1) Vgl. Fig. 2 in O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. p. 186. 1915.

enden die in Fig. 99 dargestellte ist. Er wandert in diesem Fall aber ganz an die Oberfläche, wobei der punktierte Teil verschwindet und die beiden Reste von selbst in *halbe* Kernfäden übergehen. Auch die Grenzfläche erleidet eine Verbiegung, wie die gleiche Figur zeigt. Diese Bemerkungen seien nur der Vollständigkeit wegen gemacht, um den Anschluß an meine Ausführungen über die Struktur stark verdrehter Kristalltropfen an anderem Orte<sup>1)</sup> herzustellen. Die Versuche über die Abhängigkeit der Verdrehung der Struktur von der Art der beigemischten Substanz habe ich bisher noch nicht zu Ende führen können. Wie man aus dem Vorstehenden ersieht, läßt sich diese Abhängigkeit studieren an der Struktur der behoften Fäden oder, was auf dasselbe hinauskommt, durch Ermittlung der Lage der weißen und gelben Sektoren bei den Kern- und Konvergenzpunkten bei derselben Richtung der Schwingungsebene des eintretenden Lichtes.

#### Zusammenfassung.

Inhomogenitäten tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten treten da auf, wo dieselben an verschieden orientierte anisotrope feste Flächen (oder mit adsorbierten anisotropen Häutchen bedeckte Glasflächen) angrenzen. So entstehen Schraubenstrukturen und „*Spurlinien*“. Weitere Inhomogenitäten entstehen durch Anwesenheit von Spuren von Mutterlauge, die nicht in Form von Tröpfchen wie bei Emulsionen beigemenget erscheinen, sondern in Form von *Fäden*, die rings um sich eine als *Hof* erscheinende Strukturstörung bedingen können. Je nach der Art derselben sind zu unterscheiden *ganze und halbe Kern- und Konvergenzfäden*, doch kann auch das eine Fadenende ein Kern-, das andere ein Konvergenzpunkt sein. Im Hof ist die Struktur *halb- oder ganzisotrop*. Diese Strukturen können auch ohne die Anwesenheit von Mutterlauge bestehen bleiben, sich beliebig verlängern und verkürzen, völlig verschwinden und aus nichts neu entstehen.

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 17. p. 241. 1916.

(Eingegangen 20. Februar 1917.)

**2. Bemerkung zu der Mitteilung des Hrn. Vegard  
„Über die Lichterregung bei den Kanalstrahlen“;  
von J. Stark.**

---

Hr. L. Vegard<sup>1)</sup> hat kürzlich in diesen Annalen eine ausgedehnte Besprechung eigener und fremder Beobachtungen über die Lichtemission der Kanalstrahlen mitgeteilt. Ich möchte auf die sachliche Seite der von ihm besprochenen, nicht einfachen Erscheinungen ohne sachgemäße neue Versuche nicht eingehen; doch möchte ich durch Schweigen zu einem Vorwurf, den er in persönlicher Hinsicht gegen mich erhebt, nicht den Eindruck erwecken, als ob ich selbst ihn für berechtigt halte. Hr. Vegard behauptet nämlich in zwei Fällen, daß ich Resultate, die er vor mir erhalten habe, für mich in Anspruch genommen habe.

Hr. Vegard schreibt: „Ich gelangte weiter zu dem Resultat, daß die Lichtemission vom Gase wesentlich von den gestoßenen Molekülen selbst ausgehen muß, daß sie z. B. also nicht von sekundären Kathodenstrahlen hervorgerufen sein kann.“<sup>2)</sup> Etwas später ist Hr. Prof. Stark<sup>3)</sup> zu genau demselben Resultat gelangt.“ Und hieran schließt er den Vorwurf, ich hätte in späteren Veröffentlichungen seine Priorität in diesem Punkte nicht beachtet.

Der wirkliche Sachverhalt aber ist folgender. Bereits im Jahre 1907 habe ich über den Ursprung der ruhenden

---

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. 52. p. 72. 1917.

2) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 638. 1913.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. 42. p. 168. 1913.

Serienlinien zwei Hypothesen<sup>1)</sup> als möglich bezeichnet. Als Erreger ihrer Emission in den Kanalstrahlen komme nämlich erstens der Stoß der bewegten Kanalstrahlenteilchen auf ruhende Gasatome in Betracht, zweitens der Stoß der relativ langsamen Kathodenstrahlen, welche durch die Kanalstrahlen im Gasraum erzeugt werden. Hr. Vegard hat offenbar diese Arbeit von mir nicht gekannt, als er in seiner 1913 veröffentlichten Arbeit genau dieselben zwei Hypothesen scheinbar als neu aufstellte und besprach, ohne auf meine 6 Jahre ältere Veröffentlichung hinzuweisen.

Nun hat Hr. Vegard<sup>2)</sup> freilich 1913 aus Beobachtungen über die sekundären Kathodenstrahlen, welche von Kanalstrahlen aus festen Metallen freigemacht werden, und aus recht qualitativen Beobachtungen an dem Bandenspektrum des Stickstoffs, das durch Kanal- und Kathodenstrahlen zur Emission gebracht wird, folgern zu können geglaubt, daß die erste der zwei obigen Hypothesen zutreffe. Aber diese Folgerung bewertete er damals noch mit Vorsicht; er meint nämlich lediglich: „Die bis jetzt gemachten Beobachtungen sprechen also gegen die Annahme, daß das ruhende Licht durch sekundäre Kathodenstrahlen erregt wird.“ Jetzt bezeichnet er seine damalige Folgerung allerdings als Resultat. Ich vermochte und vermag ihm aber in dieser Auffassung nicht zu folgen. Das auf die durch Kanalstrahlen erregten sekundären Kathodenstrahlen gegründete Raisonement des Hrn. Vegard ist nicht überzeugend, und wäre ihm bekannt gewesen, wie empfindlich die Emission des Stickstoffbandenspektrums mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen bei kleinen Werten derselben variiert, so hätte er gewiß nicht ohne Kenntnis der Geschwindigkeitswerte in den zwei verglichenen Fällen seine Folgerung gewagt. Überdies bezogen sich die erwähnten Beobachtungen auf Bandenlinien ohne Kanalstrahlen-Dopplereffekt, nicht auf Serienlinien mit Dopplereffekt, und die Frage galt dem Ursprung der ruhenden Serienlinien. Der experimentelle Beweis<sup>3)</sup> dafür, daß die ruhenden Serienlinien nicht durch sekundäre Kathodenstrahlen

1) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 8. p. 397. 1907.

2) L. Vegard, *Ann. d. Phys.* 41. p. 638. 1913.

3) J. Stark, *Ann. d. Phys.* 42. p. 163. 1913.

angeregt werden, ist nach meinem Dafürhalten erst von mir geführt worden. Mit diesem Beweis für die Serienlinien war indes noch nichts über den Ursprung der Bandenlinien, z. B. des Viellinienspektrums des Wasserstoffs in den Kanalstrahlen bewiesen. Wohl mit Recht hielt es ein in der Kanalstrahlenforschung sehr urteilsfähiger Fachgenosse noch im Jahre 1915 für möglich, daß diese Linien in den Kanalstrahlen durch sekundäre Kathodenstrahlen angeregt werden. Ich habe dann auch für sie den experimentellen Nachweis<sup>1)</sup> geführt, daß sie unmittelbar durch den Stoß von Kanalstrahlen auf ruhende Gasmoleküle, wenigstens in den meisten Fällen ( $H_2$ ,  $N_2$ ), zur Emission gebracht werden.

Einen zweiten Prioritätsanspruch erhebt Hr. Vegard mir gegenüber in folgender Hinsicht. Er sei zuerst zu dem Schluß geführt worden, daß ein Kanalstrahl durch Stoß ein Gasmolekül zur Lichtemission anregen könne, ohne auf es eine merkliche Bewegungsgröße zu übertragen. Später sei diese Eigentümlichkeit von W. Wien<sup>2)</sup> bestätigt worden. Ich aber hätte sie in späteren Arbeiten behandelt, ohne auf seine frühere Arbeit aufmerksam zu machen. Es ist wahr, ich hätte erwähnen können, daß Hr. Vegard auch bereits auf jene Erscheinung auf Grund hypothetischer Voraussetzungen geschlossen habe; aber ich hätte dann ausführlich darlegen müssen, daß seine eng begrenzten Beobachtungen und unbewiesenen Voraussetzungen keine Gewähr für die Richtigkeit seines Schlusses böten. Diese Darlegungen seien hiermit anläßlich des Prioritätsanspruches des Hrn. Vegard nachgeholt.

Hr. Vegard<sup>3)</sup> weist zunächst auf die bekannte Tatsache hin, daß in den Wasserstoffkanalstrahlen die ruhenden Serienlinien scharf und einseitig unverbreitert erscheinen. Er beruft sich dabei auf eigene Aufnahmen, bei denen die Dispersion für  $H_\beta$  20,6 Å auf 1 mm betrug. Er hätte auch an die schönen Aufnahmen von F. Paschen<sup>4)</sup> erinnern können, bei denen die Dispersion 9,4—8,2 Å auf 1 mm betrug. Indem er es nun, wie es scheint, stillschweigend als bewiesen ansieht, daß die

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 40. p. 197, 744. 1916.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 43. p. 955. 1914.

3) L. Vegard, Ann. d. Phys. 41. p. 638. 1913.

4) F. Paschen, Ann. d. Phys. 23. p. 247. 1907.

Emission der ruhenden Serienlinien unmittelbar durch den Stoß der Kanalstrahlen angeregt wird, erblickt er in jener Tatsache eine Bestätigung seiner Annahme: „Sowohl der Durchgang durch Materie als die Lichterregung von den positiven Strahlen deuten darauf hin, daß die Atome bei sehr großen Geschwindigkeiten einander durchdringen können. — Nur unter ganz günstigen Stoßbedingungen wird der Strahl seine Geschwindigkeit teilweise verlieren.“ Indes ist eben jener Beweis über den Ursprung der ruhenden Serienlinien damals nicht geführt gewesen. Erst nachdem dies geschehen war, konnte ich in sachgemäßen Versuchen das Problem der Anregung von Lichtemission und gleichzeitigen Übertragung von Bewegungsgröße bei dem Stoß eines Kanalstrahls auf ein ruhendes Gasmolekül in Angriff nehmen. Und ich erwähnte in meiner am 26. Mai 1913 der Annalenredaktion übersandten Abhandlung<sup>1)</sup> auch eine briefliche Mitteilung des Hrn. H. Pettersson vom 7. Februar 1913, daß die bewegte Intensität einer Serienlinie von dem Projektil, die ruhende Intensität von dem durchgeschossenen, dabei unbewegt bleibenden Molekül herrühren könne. Als Resultate wurden in dieser Abhandlung folgende Sätze bezeichnet.

„Es ist wahrscheinlich, daß auf gestoßene Al-Atome von schwereren Kanalstrahlenteilchen gleichzeitig Lichtenergie und Bewegungsgröße übertragen wird.

Die Kanalstrahlen schwerer Elemente lassen He-Atome, die auf ihrem Wege liegen, durch ihre oberen Schichten beim Vorwärtslaufen dringen, ohne auf sie eine merkliche Bewegungsgröße zu übertragen.“

Wenig später, aber unabhängig von mir und mit viel besseren Hilfsmitteln als ich, hat dann W. Wien<sup>2)</sup> das zweite Resultat auch an Hg-Linien für H-, N- und J-Kanalstrahlen und für He-Linien erhalten.

Bei dieser Sachlage scheint es mir, daß auch in dem vorstehenden zweiten Punkte die hypothetische Folgerung des

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 42. p. 163. 1913. Die Mitteilung des Hrn. Vegard, für welche er nach meinem Dafürhalten zu Unrecht die Priorität beansprucht, ist am 11. April 1913 bei der Annalenredaktion eingegangen und mir sehr viel später zu Gesicht gekommen.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 43. p. 955. 1914.

Hrn. Vegard nicht die Priorität vor den Untersuchungen von Hrn. Wien und mir beanspruchen kann. Auch Hr. Wien hat ebensowenig wie ich in seiner Mitteilung auf die Darlegungen des Hrn. Vegard aufmerksam gemacht. Immerhin anerkenne ich gerne, daß Hr. Vegard ohne Kenntnis meiner oben erwähnten Veröffentlichungen unabhängig die besprochenen Vorgänge bei der Lichtemission der Kanalstrahlen richtig vermutet hat.

(Eingegangen 24. Februar 1917.)

---

### 3. *Erwiderung auf Hrn. Millikans Kritik meiner lichtelektrischen Arbeiten; von C. Ramsauer.*

[Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.<sup>1)</sup>]

Herr Millikan hat an meinen lichtelektrischen Arbeiten<sup>2)</sup> eine sehr weitgehende Kritik<sup>3)</sup> geübt. Obgleich es mir zurzeit nicht möglich ist, neue Resultate zur Sache selbst beizutragen, möchte ich doch kurz auf diese Kritik eingehen, da mir die Millikanschen Ausführungen auch abgesehen von der speziellen Frage, in welcher seine Versuchsergebnisse den meinigen widersprechen sollen, geeignet erscheinen, ganz falsche Vorstellungen über meine eigenen Arbeiten hervorzurufen. Die spezielle Frage selbst betrifft das Bestehen oder Nichtbestehen

1) Die Direktion glaubt das Vorliegende nicht zurückhalten zu sollen, obgleich sie nicht der Meinung ist, daß ein Eingehen auf unberechtigt erscheinende Kritik stets notwendig sei, die nur Fehler nennt, welche nicht begangen worden und Mängel, welche nicht vorhanden sind. Sehr gerne hätten wir es gesehen, wenn, wie sonst wohl in Friedenszeiten, weiteres Fortschreiten auf noch unerschöpftem Gebiete uns von selber — in welchem Sinne auch immer — der Notwendigkeit enthoben hätte, von einem sonst so vortrefflichen Autor hier zu zeigen, daß er als Kritiker ein Verfahren eingeschlagen hat, welches in nahezu diametralem Gegensatze steht zu dem — wohl allerdings überritterlich zu nennenden — Eingehen auf seine Auffassung, dessen er selbst sich erfreuen durfte (R. Pohl und P. Pringsheim, *Deutsch. Physik. Ges.* 1912, p. 974), als er bei Außersichtlassung einfachster Resultate einer klassischen Arbeit von H. Hertz (*Ann. d. Phys. u. Chem.* 37. p. 395. 1889) in einer Frage in die Irre gegangen war, deren völlig einwandfreie Behandlung bereits 10 Jahre vorher (1902) in der deutschen Literatur erledigt ist (vgl. *Ann. d. Phys.* 40. Note p. 425. 1913).

P. Lenard.

2) C. Ramsauer, Über eine direkte magnetische Methode zur Bestimmung der lichtelektrischen Geschwindigkeitsverteilung. *Ann. d. Phys.* 45. p. 961—1002. 1914. Derselbe, Über die lichtelektrische Geschwindigkeitsverteilung und ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge. *Ann. d. Phys.* 45. p. 1121—1159. 1914.

3) R. A. Millikan, Einstein's photoelectric equation and contact electromotive force. *Physical Review*. N. S. 7. p. 18—32. 1916.

einer scharf definierten Höchstgeschwindigkeit bei der lichtelektrischen Wirkung.

1. Herrn Millikans Versuche<sup>1)</sup> beziehen sich lediglich auf die Alkalimetalle Natrium und Lithium, die meinigen auf Gold, Zink, Messing und Kohle. Bei Hrn. Millikan wird die bestrahlte Oberfläche im Vakuum dauernd frisch geschabt, bei meinen Versuchen bleibt sie nach ihrer gründlichen Erneuerung vor der Zusammensetzung des Vakuumapparats für die folgende Zeit sich selbst überlassen. Da zurzeit weder das Verhältnis des selektiven zum normalen Effekt, noch der Einfluß der Gasadsorption völlig geklärt ist, und da außerdem eine theoretische Begründung der Einsteinschen Gleichung für den lichtelektrischen Effekt auch nach der eigenen Ansicht Hrn. Millikans noch nicht vorliegt, so scheint mir die Verallgemeinerung der an zwei Alkalimetallen unter speziellen Versuchsbedingungen gewonnenen Resultate nicht angängig. Spielen doch die Alkalimetalle auch in anderen Beziehungen eine eigene Rolle, beispielsweise in der besonders einfachen Natur ihrer Emissionsspektren. Es liegt daher kein Grund vor, weswegen eine Höchstgrenze der Geschwindigkeit bei Hrn. Millikan und ein asymptotischer Verlauf der Geschwindigkeitsverteilungskurve bei meinen Versuchen nicht nebeneinander bestehen könnten.

2. Hr. Millikan glaubt den asymptotischen Abfall meiner Verteilungskurve auf die Mitwirkung falschen Lichtes zu kurzer Wellenlänge zurückführen zu können, und zwar in einer Form, als wenn ich diese Fehlermöglichkeit völlig übersehen hätte. Ich verweise in dieser Beziehung auf p. 1134 (I. c., Ann. 45), wo die verschiedenen gegen falsches Licht benutzten Absorptionsmedien aufgezählt sind, und auf p. 1128, wo mehrere Verteilungskurven in der Nähe des Schwellenwertes eben wegen Mitwirkung kürzerer Wellen ausdrücklich von der weiteren Diskussion ausgeschlossen werden; ich würde aber selbst bei dem Fehlen dieser Angaben den Vorwurf nicht für berechtigt halten, da es sich hier um selbstverständliche Vorsichtsmaßregeln handelt.

Daß der asymptotische Verlauf meiner Kurven nicht durch

1) Die Versuche selbst sind hauptsächlich dargestellt in: R. A. Millikan, A direct photoelectric determination of Planck's „h“. *Physical Review*. N. S. 7. p. 355—388. 1916.

die Mitwirkung zu kurzer Wellenlängen erklärt werden kann, hätte Hr. Millikan bei einigem Eingehen auf meine Arbeit daran erkennen müssen, daß dieser Verlauf sich um so weiter erstreckt, je kürzer die benutzte Wellenlänge ist, während Hr. Millikan selbst den anfangs beobachteten asymptotischen Verlauf seiner Kurven gerade deshalb, und zwar mit Recht, auf verstreutes Licht kurzer Wellenlänge zurückführt, weil diese „feet“ gerade bei größeren Wellenlängen stärker hervortreten (vgl. l. c. *Physical Rev.*, p. 368). Bei Hrn. Millikan verschwinden die „feet“, wenn er entsprechende Absorptionsmedien einschaltet; bei mir hätte der Abfall bei  $\lambda = 186 \mu\mu$  ein ganz steiler werden müssen, da eine Luftstrecke von etwa 70 cm in Verbindung mit starken Linsen und Prismen aus Quarz das denkbar beste Strahlenfilter gegen alle Wellenlängen unter  $186 \mu\mu$  bildet. Tatsächlich ist aber gerade im letzten Falle der Abfall absolut genommen am stärksten verflacht. Endlich ist die Ähnlichkeit des Endverlaufs bei den unter Mitwirkung falschen Lichtes erhaltenen Kurven Hrn. Millikans und bei meinen Kurven rein äußerlich. Ganz abgesehen von der durchaus verschiedenen Bedeutung der Ordinaten ist der Maßstab ein völlig anderer: Während meine Kurven in ihrem ganzen Verlauf wiedergegeben sind und 8 cm Höhe nicht überschreiten, würden bei Hrn. Millikan die wahren Maximalordinaten bei Wiedergabe der ganzen Kurven, nach seinen eigenen Angaben, Höhen von 2—31 m erreichen. Es handelt sich daher bei dem Endverlauf meiner Kurven in Wirklichkeit um weit höhere Beträge, als wie sie Hr. Millikan auf die Wirkung falschen Lichtes zurückführt.

8. Die weitere Kritik erstreckt sich auf die von mir gefundene Geschwindigkeitsverteilung von allgemeiner Gültigkeit. Hier geht Herr Millikan nicht mehr von seinen eigenen Versuchen aus, da sein Beobachtungsverfahren keine Angaben über die Geschwindigkeitsverteilung zuläßt, sondern von meinen Versuchen, ohne aber den experimentellen Grundlagen der Arbeit gerecht zu werden. So gibt er an, ich hätte als Lichtquelle lediglich die Funken zwischen Zinkelektroden benutzt („like Kadesch's, and like my own in much of my former work“); während ich gerade auf die Erprobung der für einen so weiten Wellenlängenbereich notwendigen verschiedenen Elektrodenmaterialien besondere Sorgfalt verwandt habe (p. 976/978,

sowie Zusammenfassung Punkt III, p. 1001). Ferner rufen die Bemerkung über die starke Absorption des Lichtes unterhalb  $220 \mu\mu$  sowie der Vergleich mit der Arbeit des Hrn. Hughes, welcher die äußerst schwache Hg-Lampenlinie  $184,9$  benutzt hat, den Anschein hervor, als wenn ich unterhalb  $220 \mu\mu$  mit Energiemangel zu kämpfen gehabt hätte, während die Überwindung dieser Schwierigkeit ausdrücklich als eines der Hauptresultate auch in der Zusammenfassung (Punkt III, p. 1001) hervorgehoben ist.

Endlich erweckt Hr. Millikan durch den öfteren Hinweis auf den größeren Wellenlängenbereich seiner Versuche den Eindruck, als wenn der spektrale Umfang der meinigen für weitergehende Schlüsse unzureichend wäre. Er übersieht dabei völlig, daß es bei diesen Versuchen, wie ja auch seine eigene graphische Darstellung beweist, nicht auf den Bereich der Wellenlängen, sondern auf den Bereich der *Schwingungszahlen* ankommt. In dieser Beziehung fällt aber der Vergleich ganz anders aus, als Hr. Millikan es erscheinen läßt. Meine Zinkversuche erstrecken sich von  $\nu = 826 \cdot 10^{12}/\text{sec}$  ( $363 \mu\mu$ ) bis  $\nu = 1613 \cdot 10^{12}/\text{sec}$  ( $186 \mu\mu$ ), umfassen also einen Bereich von  $787 \cdot 10^{12}$ ; die weitgehendsten Versuche Hrn. Millikans an Natrium erstrecken sich von  $\nu = 439 \cdot 10^{12}/\text{sec}$  ( $680 \mu\mu$ ) bis  $\nu = 1183 \cdot 10^{12}/\text{sec}$  ( $253,5 \mu\mu$ ), umfassen also einen Bereich von  $744 \cdot 10^{12}$ . Mithin sind meine Versuche in bezug auf spektralen Umfang den Millikanschen Versuchen nicht weit unterlegen, sondern sogar merklich überlegen. —

Als ein Hauptresultat meiner Arbeit hatte ich gefunden, daß die Verteilungskurve der Voltgeschwindigkeiten ihrem Charakter nach vom Material, von der Wellenlänge, von der Emissionsrichtung und von der Bestrahlungsrichtung unabhängig ist. Ich hatte hieraus den Schluß gezogen, daß es sich hier um eine für den lichtelektrischen Effekt äußerst charakteristische Funktion handelt, und war durch ausführliche theoretische Überlegungen weiter zu dem Ergebnis gelangt, daß bereits für die das Atom verlassenden Elektronen eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung besteht und daß diese Verteilung von der durch die äußere Messung festgestellten Kurvenform nicht wesentlich verschieden ist. Gegen diese Resultate und Folgerungen wendet sich Hr. Millikan in einer Reihe von Punkten.

a) Gegenüber der Allgemeingültigkeit der Kurvenform macht Hr. Millikan den allzu geringen Wellenlängenbereich geltend, indem er als Beleg auf den Bereich für Gold mit 256 bis 186  $\mu\mu$  und auf die von mir selbst hervorgehobene Unzuverlässigkeit der Kurvenform für 256  $\mu\mu$  hinweist. Hr. Millikan hat damit das ungünstigste Beispiel gewählt, da meine Zinkversuche in dieser Beziehung von 334—186  $\mu\mu$  reichen, und setzt sich außerdem durch den Satz: „The same is true of all his curves corresponding to the longer wavelengths“ in direkten Widerspruch mit dem Tatbestand, da die Zinkkurve für 285  $\mu\mu$  (auch abgesehen von den Messingkurven) völlig einwandfrei ist und gerade als besonders zuverlässige Kontrollkurve dauernd benutzt wird. Nach Hrn. Millikan würde also nur die Goldkurve 237  $\mu\mu$  und 224  $\mu\mu$  ernstlich in Betracht kommen, da die Kurve für 256  $\mu\mu$  nach meinen eigenen Angaben ausscheidet und da die Kurven unterhalb 220  $\mu\mu$  durch die oben bereits widerlegte Bemerkung über Energiemangel diskreditiert erscheinen würden. Dieser Darstellung steht als Tatsache die völlige Einwandfreiheit der Zinkkurven von 285  $\mu\mu$  bis 186  $\mu\mu$  gegenüber! Die Schlußfolgerungen gründen sich mithin auf einen Spektralbereich, der in bezug auf die allein maßgebenden Schwingungszahlen 1,5 mal so groß ist, als das ganze sichtbare Spektrum. Da es sich hierbei im übrigen nicht um die Gleichheit einzelner experimenteller Daten, sondern um die Gleichheit ganzer Punktfolgen, nämlich um die strenge Identität von Kurvenformen handelt, so ist das Versuchsmaterial für die gezogenen Schlüsse mehr als ausreichend.

b) Hr. Millikan führt die gefundenen Verteilungskurven auf die verzögernden Atomeinflüsse gegenüber den ursprünglich mit einheitlicher Geschwindigkeit emittierten Elektronen zurück. Seine Bemerkung, daß die Elektronen auch bei vollkommen elastischen Zusammenstößen mit den Atomen ihre Geschwindigkeit verringern, ist qualitativ selbstverständlich richtig, liefert aber keine Erklärung für große Energieabnahmen, da nach den Berechnungen Hrn. Lenards<sup>1)</sup> selbst bei den leichten Stickstoffmolekülen erst 1000 Zusammenstöße eine

---

1) P. Lenard, Über Elektrizitätsleitung durch freie Elektronen und Träger, I. Ann. d. Phys. 40. p. 434. 1913.

Geschwindigkeitsabnahme von 1,9 Proz. bewirken würden, während es sich hier um Metalle von großem Atomgewicht und um eine nicht allzu große Anzahl von Zusammenstößen handelt. Namentlich läßt sich aber auf diesem Wege nicht die eigentümliche Unabhängigkeit der resultierenden Kurvenformen von der Größe der Wellenlänge und damit von der Größe der ursprünglichen Anfangsenergie der Elektronen erklären; ebenso bleibt die Unabhängigkeit der Kurvenformen vom Material unverständlich, da doch verschiedenes Material einen verschiedenen verzögernden Einfluß auf die Elektronengeschwindigkeiten ausüben müßte. Das gleiche gilt von der Unabhängigkeit der Kurvenformen von der Bestrahlungs- und Emissionsrichtung, da doch die Elektronen je nach ihrer Ursprungstiefe verschiedene Verzögerungen erleiden müßten. Auch die Berufung auf den Einsteinschen Ansatz erscheint mir nicht überzeugend, da ein Ansatz, der eben noch als experimentell zu beweisende Arbeitshypothese von Hrn. Millikan verwandt wird, doch nicht plötzlich als zwingendes Postulat gelten kann; zudem wird hierbei die von den Herren Debye und Sommerfeld nachgewiesene Geschwindigkeitsverteilung, welche auf der Auffassung der Unordnung des monochromatischen natürlichen Lichtes als einer spektralen Unordnung nach Fourier beruht, außer acht gelassen.

Besonders aber möchte ich mich in diesem Zusammenhange gegen die direkte Unrichtigkeit des folgenden Satzes wenden: „And as a matter of fact Ramsauer's observed velocity distribution curve, ignoring the asymptotic portion, is one which differs from all his suggested energie distribution curves in being too steep on the high velocity side just as ...“ Tatsächlich gibt die als Borissowsche Form bezeichnete Kurve (Nr. 2, p. 1180) den Abstieg überraschend gut wieder, wie nicht nur aus Fig. 3, p. 1180, mit Evidenz hervorgeht, sondern außerdem sowohl an dieser Stelle wie auch p. 1152 ausdrücklich betont wird. Die Kurve selbst entspricht der Energieverteilung in einer Phosphoreszenzbande, also einem sehr nahe verwandten Problem.

e) Um die von mir gefundene Gleichheit der inneren und der äußeren Geschwindigkeitsverteilung zu widerlegen, sagt Hr. Millikan: „Thirdly Ramsauer in identifying the internal

and external distribution of velocities appears to me to overlook the fact that the mere phenomenon of a free charge remaining on a charged conductor necessitates the existence of a surface force which prevents its escape.“ Hierdurch wird der Anschein erweckt, als ob mir diese heutzutage<sup>1)</sup> selbstverständlichen Überlegungen völlig entgangen wären. Tatsächlich ist gerade diese Frage unter quantitativer Ausnutzung der Verteilungskurve für schräge Elektronenemission sehr eingehend behandelt (p. 1147—1150) und in der Zusammenfassung (III, 3, p. 1158) besonders hervorgehoben.

4. Endlich möchte ich noch kurz auf folgenden Punkt eingehen. Der Hauptzweck meiner Arbeit war, die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effekts von der Wellenlänge experimentell festzulegen. In dieser Beziehung ist es mir gelungen, zum ersten Male den *Beweis* zu erbringen, daß die Voltgeschwindigkeit der Elektronen eine lineare Funktion der Schwingungszahl ist. Hr. Millikan sagt hierüber: „In his results Ramsauer agrees with Richardson and Compton in finding this most frequent velocity a linear function of the frequency and in finding that the long wave-length limit is given by the intercept of this line on the frequency axis.“ Tatsächlich haben jedoch die Herren Pohl und Pringsheim in ihren „lichtelektrischen Erscheinungen“ (Braunschweig 1914) eklatant gezeigt, daß die Ergebnisse der Herren Richardson und Compton mit gleicher Genauigkeit eine lineare, eine quadratische und eine logarithmische Abhängigkeit der Voltgeschwindigkeit von der Schwingungszahl begründen können, während Hr. Millikan selbst nachträglich die Nichtberücksichtigung des Kontaktpotentials bei der Festlegung des Schwellenwertes zugestehen muß. Aus diesen Gründen scheint mir die obige Bemerkung Hrn. Millikans geeignet zu sein, das wahre Verhältnis meiner Arbeit gegenüber der Arbeit der Herren Richardson und Compton in einer Form zu verwischen, gegen die ich hier — völlig abgesehen von persönlichem Interesse — schon aus allgemeinen prinzipiellen Gründen ausdrücklichen Widerspruch erheben möchte. —

---

1) Sie sind bereits 1902 von Hrn. Lenard zum ersten Male bei der eingehenden Erklärung des Mechanismus der lichtelektrischen Wirkung durchgeführt worden. Ann. d. Phys. 8. p. 175.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Geheimrat P. Lenard meinen herzlichsten Dank dafür aussprechen, daß er mich unter den augenblicklichen Umständen auf die Millikansche Kritik meiner Arbeiten aufmerksam gemacht hat und auch in diesem Falle die Korrektur des Textes übernommen hat.

Zurzeit im Felde, Januar 1917.

(Eingegangen 10. Februar 1917.)

#### 4. Zur Theorie des Rotationsspektrums; von Max Planck.

(Erste Mitteilung.)

##### Einleitung und Inhaltsübersicht.

Während die bahnbrechenden Arbeiten von N. Bohr<sup>1)</sup>, A. Sommerfeld<sup>2)</sup>, P. Epstein<sup>3)</sup> es wohl jetzt außer Zweifel gestellt haben, daß das Reich der Spektroskopie von Quantengesetzen beherrscht wird, ist das Wesen der bei der Emission und Absorption der Strahlung sich abspielenden dynamischen Vorgänge einstweilen noch in tiefes Dunkel gehüllt. Nicht einmal die grundsätzliche Frage, ob die Auszeichnung, welche durch die Quantentheorie den sogenannten „statischen“ Bahnen der schwingenden Ionen oder Elektronen vor allen übrigen Bahnen zugewiesen wird, darin besteht, daß sie die einzig möglichen Bahnen vorstellen, oder ob die statischen Bahnen nur besondere, von den anderen Bahnen abweichende Eigenschaften besitzen, läßt sich heute in bestimmter Weise beantworten. Die erstere Auffassung ist zurzeit wohl die allgemeiner verbreitete, sie ist kürzlich von A. Einstein<sup>4)</sup> zum Ausgangspunkt einer in mehrfacher Hinsicht höchst auskunftsvoll scheinenden Theorie der Wärmestrahlung gemacht worden. Doch besteht für sie die Schwierigkeit, daß man bei jedem Sprung eines absorbierenden Oszillators aus einer statischen Bahn geringerer Energie in eine statische Bahn größerer Energie eine quantenhafte Energieaufnahme aus dem umgebenden Strahlungsfelde annehmen muß, was mit der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung und mit einer endlichen räumlichen Strahlungsdichte wenig zu-

1) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 1. 1913.

2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 1. 1916.

3) P. Epstein, Ann. d. Phys. 50. p. 489. 1916.

4) A. Einstein, Ber. d. deutsch. phys. Ges. p. 318. 1916. — Mitteilungen d. Phys. Ges. Zürich. p. 47. 1916.

sammenpaßt — eine Schwierigkeit, die mich schon seit längerer Zeit zu der Annahme geführt hat, daß die statischen Bahnen nicht die einzig-möglichen sind, sondern daß sie nur die einzigen sind, in denen Emission strahlender Energie erfolgen kann. Diese Hypothese gewährt nämlich den Vorteil, daß sie verträglich ist mit denjenigen Gesetzen der Absorption, welche aus der klassischen Elektrodynamik folgen; und da diese Gesetze wohlbekannt sind, so besteht die Aussicht, durch weitere Verfolgung dieser Annahme und Prüfung ihrer Konsequenzen eine positive Antwort auf die Frage zu finden, ob man auf diesem Wege zu einem Widerspruch mit der Erfahrung gelangt. Erst wenn letzteres wirklich der Fall ist, wird es unumgänglich nötig sein, den Boden der klassischen Theorie auch bei der Absorption zu verlassen.

Für eine derartige Untersuchung eignet sich nun in hervorragender Weise das Studium des Absorptionsspektrums, welches erzeugt wird durch die Rotationen starrer elektrischer Dipole, mit dessen Einzelheiten die Arbeiten von N. Bjerrum<sup>1)</sup>, E. v. Bahr<sup>2)</sup>, H. Rubens und G. Hettner<sup>3)</sup> uns näher bekannt gemacht haben. Denn da hier die Konstitution der absorbierenden Gebilde als unveränderlich und die Art ihrer Bewegungen als bekannt und einfach angenommen werden kann, so bietet es keine Schwierigkeit, die Gesetze der klassischen Dynamik auf den Vorgang der Absorption anzuwenden und die Resultate mit der Erfahrung zu vergleichen.

Hier scheint sich nun gleich auf den ersten Blick ein entscheidender Widerspruch meiner oben angeführten Hypothese mit den Tatsachen aufzutun. Denn das Rotationsspektrum ist bekanntlich nicht kontinuierlich, sondern kanelliert; es zeigt nämlich an bestimmten äquidistanten Stellen im Spektrum, welche durch die Rotationswinkelgeschwindigkeiten oder Schwingungsfrequenzen  $\omega_1, \omega_2, \dots \omega_n, \dots$  charakterisiert sein mögen, mehr oder weniger scharfe Maxima der Absorption, und es besteht voller Grund zu der Annahme, daß bei hinlänglicher Verdünnung des absorbierenden Gases, d. h. wenn der Einfluß der Zusammenstöße der Molekeln genügend

1) N. Bjerrum, Nernstfestschrift. p. 90. 1912.

2) E. v. Bahr, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. p. 731, 1150. 1913.

3) H. Rubens u. G. Hettner, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. p. 167. 1916.

herabgemindert ist, sich die Maxima als ganz scharfe dunkle Linien, und die Zwischenräume zwischen ihnen ganz hell darstellen werden. Dieses Bild scheint vom Standpunkt der klassischen Theorie gar nicht anders gedeutet werden zu können als so, daß die Absorption der auffallenden Strahlung nur von solchen Molekeln ausgeübt wird, welche die Rotationsgeschwindigkeiten  $\omega_n$  besitzen, und da nach der klassischen Theorie die Absorption sicherlich nicht an bestimmte Winkelgeschwindigkeiten gebunden ist, so würde daraus folgen, daß keine anderen als die Rotationsgeschwindigkeiten  $\omega_n$  im Gase vorhanden sind, welche eben im Sinne der Quantentheorie die „statischen Bahnen“ der rotierenden Molekeln darstellen.

Diese so eindeutig erscheinende Schlußfolgerung ist dennoch unzutreffend. Sie läßt nämlich einmal außer Betracht, daß eine bestimmte Molekel keine bestimmte Rotationsgeschwindigkeit besitzt, sondern ihre Rotationsgeschwindigkeit ändert, sobald sie anfängt zu absorbieren. Diejenigen Molekeln also, welche während eines bestimmten Zeitintervalls die innerhalb eines bestimmten Spektralbezirks auffallende Strahlung absorbieren, sind nicht identisch mit denjenigen Molekeln, deren Schwingungsfrequenzen am Anfang dieser Zeit innerhalb des betreffenden Spektralbezirkes liegen; vielmehr findet fortwährend ein Austausch der Schwingungsfrequenzen zwischen den Molekeln statt. Weiter kommt aber der Umstand in Betracht, daß die auffallende Strahlung keineswegs bei allen Molekeln eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit, sondern bei ungefähr der Hälfte derselben eine Erniedrigung bewirkt, und daß die positive Energieabsorption lediglich einen Mittelwert darstellt, gebildet aus der algebraischen Summe aller von den Molekeln aufgenommenen und abgegebenen Energien, welcher Mittelwert verhältnismäßig sehr klein ist gegen die Einzelwerte, aus denen er sich zusammensetzt. Jede Molekel aber, deren Rotationsgeschwindigkeit durch die auffallende Strahlung herabgesetzt wird, verstärkt die Energie dieser Strahlung, und man kann das Resultat der einander entgegengesetzten Wirkungen durchaus nicht von vornherein übersehen.

Was man nun in Wirklichkeit aus den beobachteten Tatsachen an der Hand der klassischen Theorie auf die in dem Gase vorhandenen Rotationsgeschwindigkeiten der Molekeln

zu schließen hat, kann nur die vollständige Rechnung ergeben. Eine solche habe ich schon bei einer früheren Gelegenheit angedeutet<sup>1)</sup>, aber damals nur unzulänglich durchgeführt. Jetzt möchte ich dieselbe, sowie die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen, ausführlich mitteilen.

Das Ergebnis ist wohl einigermaßen überraschend zu nennen. Wenn im ganzen  $N$  Molekeln im Gase vorhanden sind, und die Anzahl derjenigen Molekeln, deren Schwingungsfrequenzen zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  liegen, mit  $N \cdot W(\omega) d\omega$  bezeichnet wird, sodaß  $W(\omega)$  die „spektrale Verteilungsdichte“ der Molekeln darstellt, so ist die Energie, welche von dem gesamten Gase aus der auffallenden Strahlung innerhalb des Spektralbezirks zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  absorbiert wird, nicht proportional  $W(\omega)$ , sondern proportional  $-\omega \frac{dW(\omega)}{d\omega}$ .

Wenn also in einem Spektralbezirk gar nichts absorbiert wird, wie in dem Zwischenraum zwischen  $\omega_n$  und  $\omega_{n+1}$ , so ist dort die Verteilungsdichte der Molekeln nicht gleich Null, sondern sie ist unabhängig von  $\omega$ , und wenn bei  $\omega_n$  und  $\omega_{n+1}$  scharfe Absorptionslinien auftreten, so findet an jeder dieser beiden Stellen ein starker Abfall der Verteilungsdichte  $W(\omega)$  bei wachsendem  $\omega$  statt.

Dieses anfänglich fast paradox anmutende Resultat läßt sich hinterher verstehen, wenn man die starken Schwankungen berücksichtigt, welche die Rotationsfrequenzen der Molekeln durch die auffallende Strahlung erleiden, und deren Betrag für verschiedene Frequenzen verschieden ist. So kann es kommen, daß von der innerhalb eines bestimmten Spektralbezirks auffallenden Strahlung derjenige Teil, welcher durch Absorption verloren geht, wieder ersetzt wird durch die Abgabe von strahlender Energie seitens solcher Molekeln, die ursprünglich mit schnelleren Frequenzen rotieren.

Bei der Durchführung der Rechnung habe ich mich zunächst auf die Annahme fester Drehungsachsen beschränkt. Den in der Natur vorliegenden Fall freier Drehungsachsen, der übrigens ganz entsprechende Resultate liefert, denke ich in einer zweiten Mitteilung zu behandeln.

Die klassische Theorie der Absorption führt also für das Rotationspektrum zu der ganz bestimmten Forderung, daß

1) Ber. d. Deutsch. phys. Ges. p. 168. 1916.

die spektrale Verteilungsdichte  $W(\omega)$  mit wachsender Rotationsgeschwindigkeit in der Form einer Treppe mit horizontalen Stufen von gleicher Breite abnimmt. Die Stufenbreite entspricht dem spektralen Abstand zweier benachbarter Absorptionsstreifen:  $\omega_{n+1} - \omega_n$ , die Stufenhöhe der Stärke der Absorption. Dieses Ergebnis stimmt genau überein mit den Bedingungen des auf rein thermodynamischem Wege aus der Quantentheorie abgeleiteten Gleichgewichtszustandes der rotierenden Molekeln.<sup>1)</sup> Damit ist selbstverständlich noch nicht bewiesen, daß die klassische Theorie der Absorption strahlender Wärme der Wirklichkeit entspricht, aber doch, daß diese Theorie, auf die Erscheinungen des Rotationsspektrums angewendet, auch in der Quantentheorie einstweilen noch nicht aufgegeben zu werden braucht.

§ 1. Wir denken uns eine große Schar  $N$  von gleichbeschaffen starren elektrischen Dipolen unregelmäßig im Raume verteilt. Jeder Dipol ist, unabhängig von den übrigen, drehbar um seinen Schwerpunkt in einer bestimmten Ebene, also um eine feste, zur Symmetrieachse rechtwinklige Gerade, die Drehungsachse, deren Richtung von Dipol zu Dipol unregelmäßig wechselt. Alle Dipole sind einer elektromagnetischen Strahlung ausgesetzt, die unpolarisiert und an allen Stellen des Raumes gleichbeschaffen sein möge, im thermodynamisch-makroskopischen Sinne, d. h. die überall die nämliche Intensität, die nämliche spektrale Verteilung und die nämliche Richtung besitzt.

Wenn nun die Dipole unter dem Einfluß der Strahlung sich drehen, mit Winkelgeschwindigkeiten  $\omega$ , die im allgemeinen von 0 bis  $\infty$  reichen, so enthält das ganze betrachtete System nur zwei verschiedene Arten von Energie: die mechanisch-kinetische Energie der Rotationen, und die elektromagnetische Energie der Strahlung, und es findet ein fortwährender Austausch zwischen diesen beiden statt, dessen Gesetze bedingt sind durch zwei charakteristische Vorgänge: die Wechselwirkung der Strahlung und der Rotatoren (Einstrahlung, Absorption) und die Rückwirkung der Rotatoren auf sich selbst (Ausstrahlung, Emission). Nur von dem ersteren Vorgang soll in diesem Aufsatz die Rede sein, da es sich hier

1) Elster-Geitel-Festschrift. p. 313. 1915.

lediglich um die Absorption auffallender Strahlung handelt<sup>1)</sup>, und zwar soll dieselbe ganz nach den bekannten Gesetzen der klassischen Dynamik vor sich gehen.

Die Frage, deren Beantwortung wir suchen, ist die folgende: Wie groß ist derjenige Teilbetrag der gesamten innerhalb eines bestimmten schmalen Spektralbezirks auffallenden Strahlung, welcher in einer bestimmten Zeit von den  $N$  Rotatoren absorbiert, d. h. in mechanische Rotationsenergie verwandelt wird?

§ 2. Wir wählen zur Betrachtung zunächst einen bestimmten Rotator aus, machen die positive Richtung seiner Drehungsachse zur  $z$ -Achse und nehmen an, daß seine Linear-dimensionen klein sind gegen die Länge der im Vakuum fortschreitenden seiner Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  entsprechenden Welle:  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ . Dann hängt die Bewegung des Rotators bis auf Einflüsse von kleinerer Größenordnung nur von den lokalen zur  $z$ -Achse rechtwinkligen elektrischen Feldstärken  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$  der auffallenden Strahlung ab, nach dem Gesetz:

$$(1) \quad J \frac{d\omega}{dt} = E \cdot (-\mathfrak{E}_x \sin \varphi + \mathfrak{E}_y \cos \varphi),$$

wobei  $J$  das Trägheitsmoment,  $E$  das elektrische Moment und  $\varphi$  den Winkel der Symmetrieachse (vom negativen zum positiven Pol) mit der positiven  $x$ -Achse bezeichnet.

Sei die kinetische Energie der Drehungsbewegung:

$$u = \frac{1}{2} J \omega^2,$$

so ist die von dem Rotator in der Zeit  $\tau$  aus der auffallenden Strahlung aufgenommene Energie:

$$(2) \quad \Delta u = u_\tau - u_0 = \int_0^\tau \frac{du}{dt} dt = J \int_0^\tau \omega \frac{d\omega}{dt} dt.$$

Es handelt sich nun darum,  $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$  aus der Differentialgleichung (1) zu berechnen und in (2) einzusetzen. Das kann bei dem komplizierten Charakter von (1), da  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$  Funktionen der Zeit  $t$  sind, nur durch ein passendes Annäherungs-

1) Je größer die Intensität der Strahlung angenommen wird, um so mehr tritt der Einfluß der Emission der Rotatoren zurück.

verfahren ausgeführt werden. Wir benutzen dabei ganz die von A. Fokker<sup>1)</sup> angegebene Methode.

Die Zeitdauer  $\tau$  nehmen wir so groß, daß während derselben der Rotator viele Umdrehungen ausführt, d. h.:

$$(3) \quad \omega \tau \gg 1,$$

aber doch andererseits so klein, daß nicht nur die Rotationsgeschwindigkeit sich währenddem verhältnismäßig wenig ändert:

$$(4) \quad \omega_{\tau} - \omega_0 \ll \omega_0,$$

sondern auch, was noch weiter geht, daß der, viele Vielfache von  $2\pi$  umfassende, Umdrehungswinkel  $\varphi_{\tau} - \varphi_0$  nahezu ebenso groß ist, als ob die Rotationsgeschwindigkeit währenddem konstant geblieben wäre:

$$(5) \quad \varphi_{\tau} - \varphi_0 - \omega_0 \tau \ll 1.$$

Es versteht sich, daß durch diese Festsetzungen den Eigenschaften des betrachteten Vorganges eine gewisse Beschränkung auferlegt wird; dieselbe kommt auf die Festsetzung einer unteren Grenze für das Trägheitsmoment  $J$ , bzw. einer oberen Grenze für das elektrische Moment  $E$  hinaus und scheint bei den in der Natur interessierenden Fällen in der Regel weitgehend erfüllt zu sein.

Wenn wir nun für irgendeine zwischen 0 und  $\tau$  liegende Zeit  $t$  setzen:

$$(6) \quad \varphi = \varphi_0 + \omega_0 t + \sigma,$$

also:

$$(7) \quad \omega = \frac{d\varphi}{dt} = \omega_0 + \frac{d\sigma}{dt},$$

und:

$$(8) \quad \frac{d\omega}{dt} = \frac{d^2\sigma}{dt^2},$$

so ist:

1) A. Fokker, Ann. d. Phys. 43. p. 812. 1914.

$$(9) \quad \sigma \ll 1, \quad \frac{d\sigma}{dt} \ll \omega_0,$$

und beide Größen verschwinden für  $t = 0$ .<sup>1)</sup>

Nehmen wir schließlich noch  $\varphi_0 = 0$  an, was nur auf eine passende Wahl der  $x$ -Richtung hinausläuft, und führen  $\sigma$  statt  $\omega$  und  $\varphi$  in die Differentialgleichung (1) ein, so lautet dieselbe, bei Vernachlässigung höherer Potenzen von  $\sigma$ :

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{J}{E} \frac{d\omega}{dt} = \frac{J}{E} \frac{d^2\sigma}{dt^2} = -\mathfrak{E}_x \sin \omega_0 t + \mathfrak{E}_y \cos \omega_0 t - \\ \sigma (\mathfrak{E}_x \cos \omega_0 t + \mathfrak{E}_y \sin \omega_0 t) \end{cases}$$

und in erster Annäherung:

$$(11) \quad \frac{J}{E} \frac{d^2\sigma}{dt^2} = -\mathfrak{E}_x \sin \omega_0 t + \mathfrak{E}_y \cos \omega_0 t,$$

welche Gleichung sich direkt integrieren läßt, da  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$  als Funktionen von  $t$  gegeben sind.

Für die Werte der Feldstärken können wir stets die Fourierschen Reihen benutzen:

$$(12) \quad \mathfrak{E}_x = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos(\omega_n t + \vartheta_n), \quad \mathfrak{E}_y = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cos(\omega_n t + \eta_n),$$

wobei:

$$(13) \quad \omega_n = \frac{2\pi n}{\mathfrak{T}} \cdot \quad \left( \frac{\mathfrak{T}}{t} \gg 1 \right)$$

Dann ergibt sich durch die erste Integration von (11), mit Berücksichtigung des Anfangswertes von  $\frac{d\sigma}{dt}$ :

$$(14) \quad \begin{cases} \frac{J}{E} \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{2} \sum \frac{C_n}{\omega_n - \omega_0} \{ \cos((\omega_n - \omega_0)t + \vartheta_n) - \cos \vartheta_n \} \\ + \frac{1}{2} \sum \frac{D_n}{\omega_n - \omega_0} \{ \sin((\omega_n - \omega_0)t + \eta_n) - \sin \eta_n \}, \end{cases}$$

1) In den Rechnungen von A. Fokker (l. c. p. 816) ist die Bedingung  $\frac{d\sigma}{dt} = 0$  für  $t = 0$  nicht erfüllt. Dieses Versehen rächt sich später dadurch, daß in dem gewonnenen Resultat das Integral

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{\omega - \omega_0}{2}}{(\omega - \omega_0)^3} d\omega$$

auftritt, welches gar keinen bestimmten Wert besitzt, da der Integrand für  $\omega = \omega_0$  unendlich wird wie  $\frac{1}{\omega - \omega_0}$ .

wobei die Glieder mit  $\omega_n + \omega_0$  im Nenner wegen der Bedingung (3) fortgelassen worden sind.

Ferner durch nochmalige Integration, mit Berücksichtigung des Anfangswertes von  $\sigma$ :

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{J}{E} \sigma = & -\frac{1}{2} \sum \frac{C_n}{(\omega_n - \omega_0)^2} \left\{ \sin((\omega_n - \omega_0)t + \vartheta_n) \right. \\ & \left. - (\omega_n - \omega_0)t \cos \vartheta_n - \sin \vartheta_n \right\} \\ & - \frac{1}{2} \sum \frac{D_n}{(\omega_n - \omega_0)^2} \left\{ \cos((\omega_n - \omega_0)t + \eta_n) \right. \\ & \left. + (\omega_n - \omega_0)t \sin \eta_n - \cos \eta_n \right\}, \end{aligned} \right.$$

welcher Ausdruck in die rechte Seite von (10) eingesetzt einen für unsere Zwecke hinreichend genauen Wert von  $\frac{d\omega}{dt}$  liefert.

§ 3. Die in der Zeit  $\tau$  von dem Rotator aus der auffallenden Strahlung aufgenommene Energie ergibt sich nun aus (2), mit Benutzung von (7) und (10):

$$(16) \quad \left\{ \Delta u = E \int_0^\tau dt \left\{ \omega_0 + \frac{d\sigma}{dt} \right\} \cdot \left\{ (-\mathfrak{E}_x \sin \omega_0 t + \mathfrak{E}_y \cos \omega_0 t) \right. \right. \\ \left. \left. - \sigma (\mathfrak{E}_x \cos \omega_0 t + \mathfrak{E}_y \sin \omega_0 t) \right\}, \right.$$

wo nun für  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$  die Ausdrücke (12), für  $\frac{d\sigma}{dt}$  und  $\sigma$  aber die Ausdrücke (14) und (15) einzusetzen sind.

Bei der Ausführung dieser Operationen lassen sich erhebliche Vereinfachungen benutzen. Zunächst können wir wieder aus demselben Grunde wie oben die bei der Multiplikation der Feldkomponenten  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$  mit  $\sin \omega_0 t$  und  $\cos \omega_0 t$  auftretenden Produkte:

$$\begin{aligned} \cos(\omega_n t + \vartheta_n) \sin \omega_0 t & \text{ durch } -\frac{1}{2} \sin((\omega_n - \omega_0)t + \vartheta_n), \\ \cos(\omega_n t + \vartheta_n) \cos \omega_0 t & \text{ durch } \frac{1}{2} \cos((\omega_n - \omega_0)t + \vartheta_n) \end{aligned}$$

usw. ersetzen. Ferner wollen wir, da es uns schließlich nur auf die im ganzen absorbierte Energie ankommt, jetzt gleich den Mittelwert  $\overline{\Delta u}$  von  $\Delta u$  für alle diejenigen Rotatoren bilden, welche zur Zeit  $t = 0$  die nämliche Drehungsgeschwindigkeit  $\omega_0$  besitzen. Dann bleiben in (16) nur diejenigen Glieder stehen, welche mit den Quadraten:

$$\sin^2 \vartheta_n, \quad \cos^2 \vartheta_n, \quad \sin^2 \eta_n, \quad \cos^2 \eta_n$$

multipliziert sind, für deren jedes der Mittelwert  $\frac{1}{2}$  gesetzt werden kann; alle übrigen Glieder fallen fort, da sowohl die verschiedenen, den einzelnen Rotatoren entsprechenden Fourierrischen Reihen als auch die beiden Reihen für  $\mathfrak{E}_x$  und  $\mathfrak{E}_y$ , wegen des unpolarisierten Charakters der Strahlung, voneinander unabhängig sind. Eben deshalb ist auch  $\overline{D_n^2} = \overline{C_n^2}$ .

Mit allen diesen Vereinfachungen folgt, wenn wir noch statt  $t$

$$(17) \quad (\omega_n - \omega_0) t = x$$

als Integrationsvariable einführen:

$$(18) \quad \overline{Au} = \frac{E^2}{4J} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\overline{C_n^2}}{(\omega_n - \omega_0)^2} \int_0^x dx \left\{ \frac{\omega_0}{\omega_n - \omega_0} (\sin x - x \cos x) + \sin x \right\},$$

wobei zur Abkürzung:

$$(19) \quad (\omega_n - \omega_0) \tau = \xi$$

gesetzt ist.

Die Integration nach  $x$  ergibt, mit Einführung von  $\xi$  statt  $(\omega_n - \omega_0)$ , für den Betrag der Energie, welche von allen Rotatoren mit der anfänglichen Drehungsgeschwindigkeit  $\omega_0$  während der Zeit  $\tau$  im Mittel aus der auffallenden Strahlung aufgenommen wird:

$$(20) \quad \overline{Au} = \frac{E^2 \tau^2}{4J} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\overline{C_n^2}}{\xi^2} \left\{ \frac{\omega_0 \tau}{\xi} (2 - 2 \cos \xi - \xi \sin \xi) + 1 - \cos \xi \right\}.$$

Man überzeugt sich leicht, daß dieser Ausdruck endlich bleibt, auch wenn  $\xi$  durch Null hindurchgeht.

§ 4. Nun sei die Anzahl der Rotatoren, deren anfängliche Drehungsgeschwindigkeit zwischen  $\omega_0$  und  $\omega_0 + d\omega_0$  liegt, gleich  $N \cdot W(\omega_0) d\omega_0$ , wobei:

$$(21) \quad \int_0^{\infty} W(\omega_0) d\omega_0 = 1.$$

Dann ergibt sich die gesamte von allen  $N$  Rotatoren aus der auffallenden Strahlung in der Zeit  $\tau$  absorbierte Energie  $A$  durch Multiplikation von (20) mit jener Anzahl, und Integration über  $\omega_0$ , also:

$$A = \frac{NE^2\tau^2}{4J} \sum \overline{C_n^2} \int_0^\infty d\omega_0 \cdot \frac{W(\omega_0)}{\xi^2} \left\{ \frac{\omega_0\tau}{\xi} (2 - 2\cos\xi - \xi\sin\xi) + 1 - \cos\xi \right\},$$

oder, wenn man nach (19)  $\xi$  statt  $\omega_0$  als Integrationsvariable einführt:

$$A = \frac{NE^2\tau}{4J} \sum \overline{C_n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \cdot W\left(\omega_n - \frac{\xi}{\tau}\right) \left\{ \left(\omega_n\tau - \xi\right) \cdot \frac{2 - 2\cos\xi - \xi\sin\xi}{\xi^2} + \frac{1 - \cos\xi}{\xi^2} \right\}.$$

Da  $\omega_n\tau$  eine große Zahl ist, während dagegen von  $\xi$  nur mittelgroße und kleine Werte für das Integral in Betracht kommen, so ist  $\xi/\tau$  klein gegen  $\omega_n$ , und man kann entwickeln:

$$W\left(\omega_n - \frac{\xi}{\tau}\right) = W(\omega_n) - \frac{\xi}{\tau} \frac{dW(\omega_n)}{d\omega_n},$$

so daß sich die Integration nach  $\xi$  Glied für Glied ausführen läßt. Die Rechnung vereinfacht sich wesentlich, wenn man bedenkt, daß das Integral über jede ungerade Funktion von  $\xi$  verschwindet. Dann bleibt von dem Ausdruck für  $A$  nur übrig:

$$A = \frac{NE^2\tau}{4J} \sum \overline{C_n^2} \left\{ W(\omega_n) \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \cdot \frac{-1 + \cos\xi + \xi\sin\xi}{\xi^2} - \omega_n \frac{dW(\omega_n)}{d\omega_n} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \cdot \frac{2 - 2\cos\xi - \xi\sin\xi}{\xi^2} \right\},$$

oder, da das erste Integral verschwindet, das zweite gleich  $\pi$  ist:

$$(22) \quad A = -\frac{\pi NE^2\tau}{4J} \sum_{n=1}^{\infty} \overline{C_n^2} \omega_n \frac{dW(\omega_n)}{d\omega_n}.$$

§ 5. Die auffallende unpolarisierte Strahlung bestehe aus einer ebenen elektromagnetischen Welle, deren auf der Fortpflanzungsrichtung und aufeinander senkrechte Feldkomponenten gegeben seien durch:

$$\sum_{n=1}^{\infty} C_n' \cos(\omega_n t + \vartheta_n') \quad \text{und} \quad \sum_{n=1}^{\infty} D_n' \cos(\omega_n t + \eta_n').$$

Dann ist die in dem Spektralbezirk zwischen  $\omega$  und  $\omega + d\omega$  pro Zeit- und Flächeneinheit durch eine feste, den Wellenebenen parallele Ebene hindurchgestrahlte Energie:

$$(23) \quad E_{\omega} d\omega = \frac{c}{8\pi} \sum_n^{\omega'} (\overline{C_n'^2} + \overline{D_n'^2}) = \frac{c}{4\pi} \sum_n^{\omega'} \overline{C_n'^2},$$

wo  $n$  und  $n'$  durch (13) bestimmt sind.

Andererseits ist, da die Drehungsachsen der Rotatoren alle möglichen Winkel mit der Richtung der auffallenden Strahlung bilden:

$$(24) \quad \overline{C_n^2} = \frac{2}{3} \overline{C_n'^2},$$

folglich durch Substitution in (22) die gesamte Energie, welche von allen  $N$  Rotatoren innerhalb des Spektralgebietes  $(\omega, d\omega)$  in der Zeit  $\tau$  absorbiert wird:

$$(25) \quad A = - \frac{2\pi^2 N E^2 \tau}{3 c J} \omega \frac{d(W\omega)}{d\omega} E_{\omega} d\omega.$$

Hieraus ergibt sich der Absorptionskoeffizient  $\alpha_{\omega}$  eines Gases, welches im Volumen  $V$   $N$  rotierende Molekeln enthält, d. h. derjenige Bruchteil, um welchen die Intensität einer innerhalb des Spektralgebietes  $(\omega, d\omega)$  in einer bestimmten Richtung fortschreitenden Strahlung auf der Strecke 1 geschwächt wird:

$$(26) \quad \alpha_{\omega} = - \frac{2\pi^2 E^2}{3 c J} \cdot \frac{N}{V} \cdot \omega \frac{d(W\omega)}{d\omega}.$$

§ 6. Wie man sieht, ist die Absorption proportional nicht der Verteilungsdichte  $W(\omega)$  der Rotatoren, wie man bei oberflächlicher Überlegung vermuten könnte, sondern der Abnahme der Verteilungsdichte mit wachsender Drehungsgeschwindigkeit  $\omega$ . Wenn also in einem Spektralgebiet Absorption überhaupt nicht stattfindet, so ist in diesem Gebiet die Verteilungsdichte  $W(\omega)$  nicht gleich Null, sondern unabhängig von  $\omega$ . Wenn aber an einer Stelle  $\omega_n$  im Spektrum starke selektive Absorption stattfindet, so erleidet dort die Verteilungsdichte eine starke Abnahme mit wachsendem  $\omega$ . Der Zusammenhang zwischen dem Betrag der Absorption und dem Sprunge der Verteilungsdichte in  $\omega_n$  ergibt sich durch Integration der Gleichung (25) von einer Seite der singulären Stelle bis zur anderen, also:

$$(27) \quad A = \frac{2\pi^2 N E^2 \tau}{3 c J} \omega_n (W_{n-1} - W_n) \cdot E_{\omega_n},$$

wo  $W_n$  und  $W_{n-1}$  die Verteilungsdichten oberhalb und unterhalb der singulären Stelle bezeichnen.

Nun sind andererseits nach der Quantentheorie die Absorptionslinien charakterisiert durch die Werte

$$(28) \quad \omega_n = \frac{n h}{2 \pi J}.$$

Ferner ist nach einer schon von E. Holm<sup>1)</sup> angeführten Berechnung:

$$(29) \quad W_n = \frac{2 \pi J}{h} \frac{\psi^{n^2+n}}{\sum \psi^{n^2+n}},$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots)$$

wo

$$\psi = e^{-\frac{h^2}{8 \pi^2 J k T}}.$$

Daraus folgt nach (27) für die gesamte Energieabsorption bei  $\omega = \omega_n$ :

$$(30) \quad A = \frac{2 \pi^2 N E^2 \tau}{3 c J} \cdot \frac{n \psi^{n^2+n} (1 - \psi^{2n})}{\sum_0^{\infty} \psi^{n^2+n}}.$$

Zu einem quantitativen Vergleiche mit Messungen ist diese Formel noch nicht geeignet, schon weil wir hier die Drehungsachsen der Rotatoren als fest angenommen haben. Die entsprechenden Berechnungen für freibewegliche Drehungsachsen denke ich in einer zweiten Mitteilung vorzulegen.

§ 7. Wenn die Bestrahlung der Dipole nicht in einer bestimmten Richtung, sondern von allen Richtungen her mit gleichmäßiger Intensität erfolgt, so ist in den obigen Ausdrücken zunächst zu setzen:

$$(31) \quad E_{\omega} d \omega = 2 \mathfrak{R}_{\omega} d \omega \cdot d \Omega,$$

wo  $\mathfrak{R}_{\omega}$  die spezifische Strahlungsintensität (Flächenhelle) eines geradlinig polarisierten Strahles,  $d \Omega$  den Öffnungswinkel der auffallenden Strahlung bezeichnet; alsdann ist über  $\Omega$  von 0 bis  $4 \pi$  zu integrieren. So ergibt sich für die bei  $\omega = \omega_n$  absorbierte Energie nach (27):

$$(32) \quad A = \frac{16 \pi^2 N E^2 \tau}{3 c J} \omega_n (W_{n-1} - W_n) \mathfrak{R}_{\omega_n}.$$

Dieser Ausdruck für die absorbierte Energie läßt sich auch auf den Fall anwenden, daß die Dipole lediglich ihrer eigenen

1) E. Holm, Ann. d. Phys. 42. p. 1311. 1913.

Temperaturstrahlung ausgesetzt sind. Dann entspricht  $\mathfrak{R}_\omega$  der schwarzen Strahlung bei der betreffenden Temperatur, und da in diesem Falle thermodynamisches Gleichgewicht besteht, so stellt  $A$  zugleich den Betrag der in der Zeit  $\tau$  von den  $N$  Dipolen bei  $\omega_n$  emittierten Energie dar.

Eine Prüfung und Verifizierung dieses Resultates läßt sich ableiten aus der Überlegung, daß für hohe Temperaturen, wo die Quantentheorie übergeht in die klassische Theorie, der Ausdruck (32) für die emittierte Energie auf den aus der klassischen Theorie zu berechnenden Wert der Energieemission eines rotierenden Dipols führen muß.

Nun ist, wenn wir die klassische Theorie zugrunde legen, nach dem Boltzmannschen Satz, mit Rücksicht auf (21):

$$(33) \quad W(\omega) = \sqrt{\frac{2J}{\pi k T}} \cdot e^{-\frac{J\omega^2}{2kT}},$$

also, da für hohe Temperaturen nur große Werte von  $n$  in Betracht kommen:

$$(34) \quad \begin{cases} W(\omega_{n+1}) - W(\omega_n) = \left(\frac{dW}{d\omega}\right)_{\omega_n} (\omega_{n+1} - \omega_n) \\ \quad = -\frac{J\omega_n}{kT} W(\omega_n) \cdot (\omega_{n+1} - \omega_n). \end{cases}$$

Andererseits ist für hohe Temperaturen nach dem Rayleighschen Strahlungsgesetz:

$$(35) \quad \mathfrak{R}_{\omega_n} = \frac{1}{2\pi} \mathfrak{R}_{\nu_n} = \frac{\omega_n^3 k T}{8\pi^3 c^2},$$

folglich nach (32):

$$(36) \quad A = \frac{2E^3 \omega_n^4}{3c^3} \cdot N W(\omega_n) (\omega_{n+1} - \omega_n) \cdot \tau.$$

Hier ist:

$$N W(\omega_n) (\omega_{n+1} - \omega_n)$$

die Anzahl der Dipole, deren Rotationsfrequenzen sich in dem von  $\omega_n$  bis  $\omega_{n+1}$  reichenden Spektralgebiet befinden, und

$$\frac{2E^3 \omega_n^4}{3c^3}$$

ist der bekannte Ausdruck für die von einem rotierenden starren elektrischen Dipol vom Momente  $E$  in der Zeit 1 emittierte

Energie. Die Gleichung (36) besagt also in der Tat, wie zu erwarten ist, daß bei hohen Ordnungszahlen  $n$  die nach der Quantentheorie bei der Schwingungsfrequenz  $\omega_n$  emittierte Energie gleich ist der nach der klassischen Theorie innerhalb des daranstoßenden Elementargebiets ( $\omega_{n+1} - \omega_n$ ) emittierten Energie. Es versteht sich, daß diese Übereinstimmung eine wirksame Bestätigung liefert für die Zulässigkeit der hier angewandten Betrachtungs- und Rechnungsweise.

Berlin, Februar 1917.

(Eingegangen 1. März 1917.)

---

## 5. Über die Zustandsgleichung der festen Körper; von Max B. Weinstein.

(Dritte Abhandlung.)

15. In dieser Schlußabhandlung soll die molekulare Form der Zustandsgleichung der festen Körper zur Besprechung kommen. Ich bediene mich dabei der folgenden Bezeichnungen:

$T, T_m, T_a$  ganze lebendige Kraft, die der Molekeln, der Atome.

$\Theta, S$  mit den Indizes  $m, w, f, b$  für Volumen und Oberfläche der Molekeln, Wirkungssphären, freien Räume um die Molekeln, Bewegungsgebiete der Molekeln; entsprechend mit dem oberen Index  $a$  für die Atome.

$a$  mit den gleichen Indizes für die Radien der  $\Theta, S$ .

$\varrho, \delta_m, \delta_a$  Dichte des ganzen Stoffes, einer Molekel, eines Atoms.

$N_m$  Zahl der Molekeln,  $N_a$  die der Atome im Raume  $v$ .

$f, \varphi$  Potentialfunktion der Teile zweier Molekeln aufeinander, der Teile einer Molekel aufeinander, entsprechend für Atome.

$E_m$  Elastizitätskoeffizient einer Molekel.

$z_4$  eine Zahl in der Nähe von 4.

$S$  ganze Oberfläche des Körpers,  $S'$  Teil davon an der Hülle.

$M, \mu$  ganze Masse, Masse einer Molekel.

$v$  Volumen der Masse  $M$ .

Nun sei:

$$a) \quad p(r) = - \int_r r^2 f(r) dr, \quad q(r) = - \int_r p(r) dr;$$

$$b) \quad \psi(r) = - \int_r r^3 \varphi(r) dr, \quad x(r) = - \int_r \psi(r) dr;$$

$$c) \quad s = \frac{1}{2\alpha_b^3} \int_0^{2\alpha_b} r q(r) dr, \quad \sigma = \frac{1}{2\alpha_m^3} \int_0^{2\alpha_m} r x(r) dr;$$

$$d_1) \quad s' = \frac{2}{(\alpha_f + \alpha_b)^2} \int_{\alpha_f - \alpha_b}^{\alpha_f + \alpha_b} r q(r) dr, \quad s'' = 2(\alpha_f + \alpha_b)^2 \int_{\alpha_f - \alpha_b}^{\alpha_f + \alpha_b} \frac{q(r)}{r^3} dr;$$

oder:

$$d_2) \quad s' = 2 \int_0^1 r q \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{\alpha_f + \alpha_b} r \right) dr, \quad s'' = 2 \int_0^1 \frac{q \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{\alpha_f + \alpha_b} r \right)}{r^2} dr;$$

$$e) \quad Q = 2 \pi \delta^2 \psi(0), \quad h_m = \pi \delta^2 (\chi(0) - \sigma);$$

$$f) \quad h_b = \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_b} (q(0) - s);$$

$$g) \quad h_f = \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_b} \left[ \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{2 \alpha_f} \right)^2 s'' - \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2 \alpha_f} \right)^2 s' \right] \\ = \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} \left[ \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{2 \alpha_b} \right)^2 s'' - \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2 \alpha_b} \right)^2 s' \right] \frac{\alpha_f}{\alpha_b}.$$

(Entsprechend für Atome. Größen an der Oberfläche sind durch ( ) gekennzeichnet.)

Es handle sich zunächst um Stoffe, die sich wie einatomige verhalten. Wenn die Molekeln frei ausschwingen, also keine Zusammenstöße stattfinden, ist:

$$A) \quad T = \frac{3}{2} (p v + Q \Theta_m - \frac{1}{2} h_m S_m + \frac{1}{2} h_f S_f - \frac{1}{2} (h_f S_f) + \frac{1}{2} (h_f' S_f')) .$$

Dagegen ist, wenn Zusammenstöße stattfinden und  $T'$  jetzt die mittlere lebendige Kraft darstellt:

$$B) \quad T' = \frac{3}{2} (p v + Q \Theta_m - \frac{1}{2} h_m S_m + \frac{1}{2} h_b S_b - \frac{1}{2} (h_b S_b) + \frac{1}{2} (h_b' S_b')) - F$$

mit:

$$h) \quad F = 4 \frac{\Theta_m}{v} T' \left[ 1 + z_4 \left( \frac{1}{\alpha_m^3 E_m} \frac{T'}{N_m} \right)^{1/2} \right] \left( 1 - \frac{S - S'}{4 v} \alpha_b \right) .$$

Die Darstellung unter A. wird naturgemäß bei tiefen Temperaturen platzgreifen, wo die Ausschläge der Molekeln schon so klein geworden sind, daß diese nicht mehr zusammenstoßen. Die Darstellung unter B. wird man höheren Temperaturen vorbehalten. Die Grenze, an der der Übergang von A. nach B. erfolgt, wird von der Beschaffenheit des Stoffes abhängen. Bei den festen Stoffen setzen die neueren Theorien diese Grenze, also die zwischen freier Ausschwingung und Zusammenstoßen bis in die Schmelztemperatur. Daß das großen Bedenken unterliegt, habe ich nachgewiesen<sup>1)</sup>, mir scheint diese Grenze sogar in recht tiefe Temperaturen hinabzureichen, jedenfalls weit tiefer zu liegen als selbst die Tem-

1) M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 473ff. 1916.

peratur unserer Umgebung (s. jedoch später). Bei Gasen wird man sie überhaupt nur in die tiefsten Temperaturen verlegen können.

Unmittelbare Anwendung können die obigen Gleichungen gegenwärtig nicht finden, aber sie geben wenigstens Hinweise, wie die einzelnen Größen zu wählen sind.<sup>1)</sup>

16. Die überall wiederkehrende Größe  $\frac{2}{3}(Q\Theta_m - \frac{1}{2}h_m S_m)$  ist das Virial der Molekeln auf sich selbst. Solange die Molekeln noch als einatomig anzusehen sind, wird es eine gute Annahme bilden, daß jene Größe entweder ganz konstant ist oder höchstens von der Temperatur sich abhängig zeigt. Wir wüßten ja kaum, wie sich Atome, wenn sie wirklich Atome sind, ändern sollen, namentlich im Falle A. Finden aber Zusammenballungen statt oder Auflösungen, so wird man dafür am ehesten die Verringerung der Geschwindigkeit als Grund heranziehen, nicht die Änderung der Dichte, welche umgekehrt eine Folge von jener sein wird.

In dem Gliede  $\frac{2}{3}h_f S_f$  haben wir das Virial der Molekeln aufeinander für den Fall A., in  $\frac{2}{3}h_b S_b$  für den Fall B.

Zur Berechnung bedarf es der Kenntnis der Potentialfunktionen. Macht man für  $f$  den üblichen Ansatz:

$$(67) \quad f = \sum_r \frac{a_r}{r^{\lambda_r}},$$

so zeigt sich, daß, wenn man auch den Übergang von A. auf B. aufnehmen will und dabei  $a_b = a_f$  ansetzt,  $\lambda_r$  kleiner sein muß als 4. Von ganzen Zahlen ständen also zur Verfügung nur 1, 2, 3, und da 1 wohl ausscheidet, nur 2 und 3. Das führte zu dem Sondergesetz:

$$f = \frac{a_1}{r^2} + \frac{a_3}{r^3}.$$

Grüneisen, an dessen erfolgreiche Rechnungen man sich ja zunächst anschließen muß, hat schon für  $\lambda_1$  die 3 genommen und für  $\lambda_2$  eine Zahl, die etwa 11 oder 18 beträgt. Für  $\lambda_1$  die 2 zu benutzen, würde an sich nicht bedenklich sein, denn was Grüneisen mit  $\lambda_1 = 3$  erzielen wollte, nämlich für den inneren Druck aus der Anziehung den bekannten Kontinuitätswert  $a/v^2$  zu erhalten, läßt sich, wie später gezeigt

1) Einiges habe ich bereits in meiner Thermodynamik, Bd. I., p. 371 ff., 1901, entwickelt.

wird, molekulartheoretisch nicht erreichen, und sonst bedingt die Wahl  $\lambda_1 = 2$  gegen die  $\lambda_1 = 3$  keinen erheblichen Unterschied in Grüneisens Berechnungen. Aber  $\lambda_2$  so hoch zu nehmen wie 11 oder 18 schließt den Fall B. anscheinend aus (s. u.).

17. Zunächst aber verfahren wir so. Es ergibt sich dann in leichter Rechnung nach den Formeln a), d), g) für den aus der Anziehung herrührenden Teil von  $h_f$  mit  $\lambda_1 = 8$ :

$$(68) \left\{ \begin{aligned} (h_f)_1 &= \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} 2(\alpha_f + \alpha_b) \frac{\alpha_f}{\alpha_b} \left\{ \frac{4}{9} \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{\alpha_f + \alpha_b} \right)^2 \right] \right. \\ &\quad - \left[ \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \right] \log(\alpha_f + \alpha_b) + \frac{\alpha_f - \alpha_b}{\alpha_f + \alpha_b} \\ &\quad \left. \left[ \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \right] \log(\alpha_f - \alpha_b) \right\} \alpha_1 \end{aligned} \right.$$

und für den aus der Abstoßung herrührenden:

$$(69) \left\{ \begin{aligned} (h_f)_2 &= \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} 2(\alpha_f + \alpha_b)^{-\lambda_1 + 4} \frac{\alpha_f}{\alpha_b} \left\{ \frac{1}{-\lambda_1 + 2} \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \right. \\ &\quad \left[ 1 - \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{\alpha_f + \alpha_b} \right)^{-\lambda_1 + 2} \right] - \frac{1}{-\lambda_1 + 6} \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \\ &\quad \left. \left[ 1 - \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{\alpha_f + \alpha_b} \right)^{-\lambda_1 + 6} \right] \right\} \frac{\alpha_1}{(-\lambda_1 + 3)(-\lambda_1 + 4)}. \end{aligned} \right.$$

Die Ausdrücke in {} multipliziert mit den rechts noch stehenden Faktoren bezeichne ich mit  $G_1, G_n$ . Dann ist also:

$$(70_1) \quad h_f S_f = \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} S_f 2(\alpha_f + \alpha_b) \frac{\alpha_f}{\alpha_b} (G_1 + \sum_n (\alpha_f + \alpha_b)^{-\lambda_n + 3} G_n).$$

Nun haben wir  $\Theta_f \sim v$ ,  $S \sim v^{1/2}$ ,  $\alpha_f \sim v^{1/2} N^{-1/2}$ . Da gegen braucht die Größe  $\alpha_b$ , insofern die Molekeln im Falle A. ja ausschlagen sollen, nicht unmittelbar durch  $v$  bestimmt zu sein. Diese Größe ist nämlich dadurch definiert, daß

$$\frac{4\pi}{3} \alpha_b^3$$

den Raum angibt, den eine Molekel innerhalb einer gewissen Zeit ausfüllt. Findet gar keine Bewegung statt, so ist  $\alpha_b = a_m$ . Daher kann für die Amplitude der Schwingung nur der Betrag  $\alpha_b - a_m$  angesetzt werden. Bezeichnet also  $\nu$  die Schwingungszahl oder einen mittleren Betrag davon,  $E$  die Summe der

aktuellen und potentiellen Energie der Schwingung aller Molekeln, so hat man:

$$(71) \quad \alpha_b = \alpha_m + \frac{\nu^{-1} E^{1/2} N^{1/2}}{\sqrt{4\pi^2 M}}.$$

Für die Größe  $\nu$  haben bekanntlich A. Einstein, F. A. Lindemann, E. Grüneisen u. a. Näherungsformeln aufgestellt. Die Lindemannsche Formel gibt den Wert von  $\nu$  im Schmelzpunkt. Die Formeln von Einstein und Grüneisen sollen für alle Temperaturen gelten. In der Hauptsache stimmen sie miteinander überein. Einsteins Formel ist:

$$(72) \quad \nu^2 = 0,11 \frac{N^{2/3} v^{1/3}}{\mu \kappa},$$

wo  $\kappa$  den isothermischen, kubischen Kompressionskoeffizienten  $\left(-\frac{1}{v_0} \frac{\partial v}{\partial p}\right)$  angibt. Bei Grüneisen<sup>1)</sup> steht statt 0,11 wenig abweichend davon 0,13 und außerdem noch der Faktor  $(v/v_0)^{\frac{\lambda_1+3}{3}}$ , der mit  $\lambda_1 = 3$  ergibt  $(v/v_0)^2$ , mit  $\lambda_1 = 2$  nur  $(v/v_0)^{5/3}$ . Für Näherungsrechnungen hat Grüneisen  $(v/v_0)^{\frac{\lambda_1+3}{3}} = 1$  gesetzt. Eigentlich würde das besagen, daß für die Schwingungszahl  $\nu$  überhaupt mehr die Rolle einer Konstanten spielt, und daß sie im wesentlichen verkehrt proportional  $\sqrt{\kappa}$  ist. Da  $\kappa$  nicht sehr veränderlich ist, wird man, wie das auch meist geschieht,  $\nu$  als Konstante behandeln dürfen. Die einfachste Annahme ergäbe dann:

$$(73) \quad \alpha_b = \alpha_m + \beta E^{1/2}, \quad \beta = \frac{\nu^{-1} N^{1/2}}{\sqrt{4\pi^2 M}},$$

wenngleich manche Untersuchungen, namentlich über die Ausdehnung der Stoffe doch auf eine recht erhebliche Veränderlichkeit, und zwar Abnahme, von  $\nu$  mit fallender Temperatur schließen lassen. Nunmehr ist:

$$(70_2) \quad \left\{ \begin{aligned} h_f S_f &= \pi \frac{6 M^2}{N^{1/2}} v^{-2/3} \left( 1 + \frac{\alpha_m + \beta E^{1/2}}{v^{1/3}} N^{1/2} \right) \frac{1}{\alpha_m + \beta E^{1/2}} \\ &\quad \left( G_1 + \sum_n N + \frac{\lambda_n - 3}{3} \frac{1}{v} - \frac{\lambda_n - 3}{3} G_n' \right). \end{aligned} \right.$$

1) Wenn man die schöne Hauptarbeit Grüneisens (Ann. d. Phys. 39. p. 257. 1912) von den nicht zu rechtfertigenden Ansätzen befreit (Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 467 ff. 1916), erhält man freilich eine ganz andere Formel. Doch darf davon für das obige abgesehen werden.

Wenn man zunächst auf die Veränderlichkeit von  $a$ , nicht achtet, sondern nur nach Potenzen von  $v$  ordnet, kann man formell schreiben:

$$(70_3) \quad h_f S_f = H_1 v^{-1/3} + H_2 v^{-2/3} + \sum_n L_n v^{-\frac{i_n-1}{3}},$$

wobei die  $H$  und  $L$  noch von  $v^{1/3}$  und  $E^{1/3}$  abhängen werden. Die Zustandsgleichung aber wird für diesen Fall A. gleichfalls formell angesetzt:

$$(A_1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{2}{3z} E &= \left( p + (Q \Theta_m - \frac{1}{2} h_m S_m + O) v^{-1/3} + H_1 v^{-2/3} \right. \\ &\quad \left. + H_2 v^{-2/3} + \sum_n L_n v^{-\frac{i_n+2}{3}} \right) v. \end{aligned} \right.$$

$z$  stellt das Verhältnis zwischen der aktuellen und der potentiellen Energie der Schwingung fest,  $O$  den Einfluß der Oberflächenglieder. Nun kann man  $O$  jedenfalls wie eine Konstante behandeln und die Größen  $Q \Theta_m$  und  $-\frac{1}{2} h_m S_m$  als, wenn überhaupt veränderlich, nur von der Temperatur beeinflussen. Der erste, van der Waalsche Teil des inneren Druckes ergibt sich also an sich keineswegs als  $v^{-2}$  proportional, wenn man nicht alle Glieder bis auf das  $H_2 v^{-2/3}$  fortlassen will. Nun kann man die diesen Teil des inneren Druckes darstellenden drei Glieder zu einer Art Durchschnittsglied vereinigen, und indem man setzt

$$\sqrt[3]{(Q \Theta_m - \frac{1}{2} h S_m + O) H_1 H_2} = a$$

erhält man für dieses Durchschnittsglied  $a/v^{1,671}$ . Dieser Exponent aber hat gerade fast genau den Betrag, den ich früher<sup>1)</sup> aus ganz anderen Gründen wahrscheinlich gemacht habe, nämlich den von  $k_\infty$  für einatomige Stoffe, um welche es sich hier ja handelt. Ersetzt man also die Molekularrechnung durch eine Durchschnittskontinuitätsrechnung, so gelangt man selbst unter der Grüneisenschen Annahme für das Potential der Wirkung der Molekeln aufeinander nicht zu seiner Zustandsgleichung, sondern eher zu der:

$$(A_2) \quad \frac{2}{3z} E = \left( p + \frac{a}{v^3} + \frac{b}{v^{(i_n+2)/3}} \right) v.$$

1) M. B. Weinstein, 52. p. 214. 1917.

Selbst das dritte Glied weicht von dem von Grüneisen angegebenen ab, wo der Exponent lautet  $(\lambda_k + 3)/3$ . Man bekommt rechter Hand die Grüneisensche Form, wenn man die beiden Glieder  $a/v^{k_\infty} + b/v^{(4_n+2)/3}$  mit  $v^{-1/2}$  multipliziert, und das stand eigentlich zu erwarten, da in der rein kontinuierlichen Rechnung das Virial von vornherein nur Raumglieder enthält, in der molekularen aber aus der Wirkung der Molekeln aufeinander auch Flächenglieder. Auch wenn man das Mittel nicht wie hier, weil es sich um Potenzen handelt, geometrisch, sondern arithmetisch bildet, erhält man nicht  $a/v^2$ , sondern noch abweichender  $a/v^{1,56}$ . Nun böte sich noch der Ausweg, daß man meine, das Virial der Molekeln auf sich selbst käme gegen das der Molekeln aufeinander nicht in Betracht, und daß man auch die Glieder an der freien und von der Gefäßwand berührten Oberfläche fortließe. Aber auch dann erhielte man nur  $a/v^{1,56}$ . Zudem kann nichts berechtigen, das Virial der Molekeln auf sich selbst für vernachlässigungsfähig zu halten, denn wenn auch die Größen  $\Theta_m, S_m$  sicher sehr klein sind gegen die  $\Theta_f, S_f$ , so müssen doch die Größen  $Q, h_m$  angesichts der Starrheit der Molekeln ungeheuer groß sein gegen  $h_f$  (s. a. u.).

Ich habe für den Exponenten 1,67 oder 1,56 geradezu  $k_\infty$  gesetzt, nicht  $5/3$ , weil, wie bemerkt, eine andere Betrachtung mich auf diesen Exponenten geführt hat. Daß man nun bei zweiatomigen Stoffen für den Exponenten 1,41, bei dreiatomigen 1,33 usw. bei unendlichatomigen 1 erhalten wird, kann ich nicht beweisen. Doch gestatte ich mir, darauf hinzuweisen, daß mit Zunahme der Atomizität gerade ein Ansteigen des Selbstvirials der Molekeln zu erwarten steht, und daß im Grenzfall der unendlichen Atomizität dieses Selbstvirial so gut wie allein in Betracht kommen wird. Die Abweichung des Exponenten von 2 wird aber eben durch dieses Selbstvirial vor allem bedingt, stünde nur dieses Selbstvirial, so hätten wir unmittelbar  $a/v$ , wie für  $k_\infty = 1$ .

18. Nun kann man noch eine andere Form der Zustandsgleichung in folgender Weise erhalten. Im Falle A. ist jedenfalls  $a_b < a_f$ . Man kann also nach Potenzen von  $a_b/a_f$  entwickeln. Es zeigt sich dann, daß die Potenzen  $(a_b/a_f)^1$  und  $(a_b/a_f)^3$  sich aufheben, und das Hauptglied erhält die Form:

$$(74) (h_f S_f)' = \frac{4}{3} \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} \alpha_f \left( -a_1 \log \alpha_f + \sum_n \frac{a_n}{(\lambda_n - 3)(\lambda_n - 4)} \frac{1}{\alpha_f^{\lambda_n - 3}} \right) S_f.$$

Die folgenden Glieder schreiten nach ungeraden Potenzen von  $a_b$  fort, beginnend mit  $a_b^5$ . Bezeichnen wir sie mit  $(h_f S_f)''$ , so wäre formell:

$$(75_1) \quad (h_f S_f)'' = \frac{4}{3} \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} \alpha_f \left[ \left( \frac{a_b}{\alpha_f} \right)^2 V_2 + \left( \frac{a_b}{\alpha_f} \right)^4 V_4 + \dots \right] S_f$$

und die  $V$  sind Funktionen von  $\alpha_f$ . Zuzufolge der Gleichung (73) kann man auch nach Potenzen von  $E^{1/2}$  ordnen und erhält dann:

$$(75_2) \quad \left\{ \begin{aligned} (h_f S_f)'' &= \frac{4}{3} \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_f} \alpha_f (U^{(0)} + E^{1/2} U^{(1)} + E^{1/4} U^{(2)} \\ &\quad + E^{3/4} U^{(3)} + \dots) S_f, \end{aligned} \right.$$

wo die  $U$  abermals Funktionen sind der  $\alpha_f$ . Insbesondere ist:

$$(76) \quad U^{(0)} = \left( \frac{a_m}{\alpha_f} \right)^2 V_2 + \left( \frac{a_m}{\alpha_f} \right)^4 V_4 + \dots$$

Theoretisch ist es hiernach richtiger,  $U^{(0)}$  zu  $(h_f S_f)'$  zu schlagen, mit dieser Größe vereinigt stellt das Ganze den Wert von  $h_f S_f$  im Nullpunkt der Temperatur dar. Ferner enthalten nur die  $U$  mit geradem Index ein von  $a_m/\alpha_f$  freies Glied, und da nach bekannten Anschauungen  $a_m/\alpha_f$  eine sehr kleine Zahl ist, brauchen wir nur die mit diesen  $U$  multiplizierten Glieder beizubehalten. Ich setze nun:

$$(77) \quad U^{(2)} + U^{(4)} E + U^{(6)} E^2 + \dots = - \frac{2}{4\pi} \frac{1}{M^2} \mathfrak{E},$$

$$(78) \quad \left\{ \begin{aligned} U^{(0)} - a_1 \log \alpha_f &= U^{(0)} - a_1 \log N^{-1/2} - a_1 \log v^{1/2} \\ &= \frac{2}{4\pi} \frac{1}{M^2} \mathfrak{B}_1, \end{aligned} \right.$$

$$(79) \quad \frac{a_n N^{\frac{\lambda_n - 3}{2}}}{(\lambda_n - 3)(\lambda_n - 4)} = \frac{2}{4\pi} \frac{1}{M^2} \mathfrak{B}_n$$

und habe:

$$(80) \quad \frac{1}{2} h_f S_f = v^{-1} \left( \mathfrak{B}_1 + \sum_n \frac{\mathfrak{B}_n}{v^{\lambda_n/2 - 1}} - \mathfrak{E} E \right),$$

wobei also  $\mathfrak{E}$  Funktion ist außer von  $E$  noch von  $v^{-1/2}$ , und in niedrigen Temperaturen  $\mathfrak{E} E$  ein Korrektionsglied bedeutet von der Ordnung  $(a_b/\alpha_f)^2$ . Da bei festen Körpern schon  $v$  nur wenig sich ändert, wird man  $\mathfrak{B}_1$  wie eine Konstante behandeln dürfen, zumal  $U^{(0)}$  an sich nur geringfügig ist.  $\mathfrak{B}_n$  ist an sich konstant. Die Versuchung liegt nun nahe, der

Zustandsgleichung die Form zu geben (von  $\Sigma$  nur ein Glied berücksichtigend):

$$(A_3) \left( \frac{2}{3z} + \frac{\mathfrak{E}}{v} \right) E = \left[ p + \left( Q \Theta_m - \frac{1}{2} h_m S_m + O \right) v^{-1} + \frac{\mathfrak{R}_1}{v^2} + \frac{\mathfrak{R}_m}{v^{\frac{1}{\gamma} \frac{1}{3} + 1}} \right] v.$$

Hier stimmt das letzte Glied rechts mit dem entsprechenden der Grüneisenschen Gleichung überein. Aber die Hauptsache ist der Faktor von  $E$ . Ursprünglich lautet er nur  $\frac{2}{3}z$  und kann im alleräußersten Fall nur  $\frac{2}{3}$  erreichen, während er bei der üblichen Annahme  $z=2$  nur  $\frac{1}{3}$  beträgt. Nach den nicht anzuzweifelnden Grüneisenschen Berechnungen soll aber dieser Faktor,  $\gamma$ , einen Wert zwischen 2 und 3 haben, im Durchschnitt etwa 2,2. Ich habe schon an anderer Stelle<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß an sich auch Grüneisens Formel, wie überhaupt jede aus dem Virialsatz abgeleitete Formel, gar keinen anderen Wert als  $\frac{2}{3}z$  aufweisen kann, und daß der höhere Wert nur durch nicht zu billigende mathematische Umwandlungen erzielt ist. Unsere Theorie gibt also die Möglichkeit, den erforderlichen Wert einzusetzen, da man hätte:

$$(81) \quad \gamma = \frac{2}{3z} + \frac{\mathfrak{E}}{v}.$$

$\mathfrak{E}/v$  würde das Fehlende ergänzen. Aus einer anderen Theorie habe ich geschlossen<sup>2)</sup>, daß  $\gamma$  im Nullpunkt der Temperatur, wenn dort  $\partial v / \partial \vartheta = 0$  sein sollte, bei einatomigen Stoffen  $\frac{2}{3}$  beträgt. Mit  $z=1$  dürfte  $(\mathfrak{E}/v)_0 = 0$  sein, mit  $z=2$  müßte  $(E/v)_0 = \frac{1}{3}$  sein. Für höhere Temperaturen bis zur gewöhnlichen Temperatur müßte  $\mathfrak{E}/v$  im ungünstigsten Fall bis zu 1,9 ansteigen.  $\gamma$  wäre nach dieser Theorie keine Konstante, sondern von  $v$  wie von  $E$  abhängig, was übrigens auch die Erfahrung gezeigt hat.

Formell ist alles gut. Ob aber sachlich diese Auffassung der Bedeutung des Gliedes  $\mathfrak{E}/v$  zulässig ist, scheint mir selbst zweifelhaft. Dazu müßte bewiesen werden, daß die Konstanten in  $\mathfrak{E}$ , die doch in  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_m$  wieder erscheinen (bis auf die eine Konstante  $\beta$  sich wirklich so bestimmen lassen, daß nicht nur  $\gamma$  den erforderlichen Wert erhält, sondern daß auch durch ihre Eintragung in  $\mathfrak{R}_1$  und  $\mathfrak{R}_m$  keine Unzuträglichkeiten entstehen. Das ist gegenwärtig, wo für  $\gamma$  eine vollständige

1) M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 473. 1916.

2) l. c., p. 485.

Bestimmung nur bei einer Temperatur vorliegt (für andere Temperaturen nur ein Hinweis auf abweichende Werte) nicht möglich. Und so muß ich mich mit dem formellen begnügen. Die Zustandsgleichung für diesen Fall A. würde also im Durchschnitt lauten:

$$(A_3'') \quad \gamma E = \left( p + \frac{A}{p^{k_\infty}} + \frac{B}{p^{m+1}} \right) v, \quad m = \frac{\lambda}{3}$$

im zweiten Gliede rechts von der Grüneisenschen Form abweichend, wovon schon gesprochen ist.

Noch sei bemerkt, daß wenn statt  $\lambda_1 = 3$  genommen wäre  $\lambda_1 = 2$ , formell nur die Größe  $\mathfrak{B}_1$  sich ändern würde, sie ergäbe sich aus:

$$(82) \quad U^{(0)} - \sigma_1 v^{1/2} N^{-1/2} = \frac{2}{16\pi} \frac{1}{M^2} \mathfrak{B}_1.$$

Der Faktor  $A$  wäre also mit  $v$  veränderlicher als für  $\lambda_1 = 3$ , so daß praktisch  $\lambda_1 = 3$  vorzuziehen ist.

19. Geht man vom Falle A. zum Falle B. über, so hat man erst eine eigentümliche Schwierigkeit zu überwinden. Zwar habe ich an anderer Stelle nachgewiesen<sup>1)</sup>, daß man die im Falle B. erforderlichen Größen  $q(0)$  und  $q(s)$  erhält durch Grenzübergang aus  $s''$  und  $s'$ , sobald  $\alpha_f = \alpha_b$  gesetzt wird, denn man hat nach einiger Rechnung:

$$(83) \quad \lim \left[ \left( \frac{\alpha_f - \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \frac{\alpha_b}{\alpha_f} s'' \right]_{\alpha_b = \alpha_f} = q(0),$$

und unmittelbar:

$$(84) \quad \lim \left[ \left( \frac{\alpha_f + \alpha_b}{2\alpha_b} \right)^2 \frac{\alpha_b}{\alpha_f} s' \right]_{\alpha_b = \alpha_f} = q(s),$$

so daß:

$$h_b = (h_f)_{\alpha_b = \alpha_f}$$

sich ergibt. Allein die Gleichung (69) zeigt, und man sieht das leicht allgemein aus den Formeln unter a) bis d), daß dann  $\lambda < 4$  sein muß, weil für  $\lambda \leq 4$  unendliche Größen sich ergeben. Ich habe auf solche Schwierigkeiten schon früher<sup>2)</sup> hingewiesen, und sie bestehen nicht etwa allein hier, sondern in allen Theorien, welche vom Virialsatz Gebrauch machen.

1) M. B. Weinstein, Thermodynamik, Bd. I, p. 56f., 1901.

2) M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 482. 1916.

Hält man also den Ansatz  $a_r = a_0$  fest für den Übergang vom Falle A. zu dem B., so darf man eigentlich für  $\lambda_*$  nur einen Wert nehmen, der kleiner ist als 4, bei ganzen Zahlen also 3. Das ist aber schon für die Anziehung verbraucht, falls man nicht für diese  $\lambda_1 = 2$  oder  $= 1$  benutzen will. Auch soll ja nach Grüneisen  $\lambda_*$  etwa 11 oder gar 18 betragen, selbst  $\lambda_* = 4$  wäre also viel zu klein. Ich werde über diese Verhältnisse am Schluß noch einiges zu sagen haben.

Einstweilen gehe ich noch von der Überlegung aus, daß, da die von uns aufgestellten Gesetze doch nur den ungefähren Ausdruck für die tatsächlichen Verhältnisse bieten können, und in Wahrheit Unendlichkeiten gar nicht vorkommen, man sich nicht um die Größen, die bei einem Grenzübergang im Rahmen der von uns angenommenen Gesetze unendlich werden, zu kümmern brauche, sondern sich begnügen dürfe, für sie eine Konstante einzusetzen, die etwa noch nicht bekannt sei. Das bedeutet natürlich einen Verzicht auf die Ermittlung der wirklichen Gesetze und eine Anzwingung der Wirklichkeit an unsere Annahmen. Wenn man aber von den später zu zeigenden Auswegen, weil sie wohl etwas gesucht sind, keinen Gebrauch machen will, scheint mir gegenwärtig ein anderes Verfahren nicht möglich. So gewaltige Änderungen die Verhältnisse eines Körpers bei seiner Abkühlung bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur erfahren, so gering sind die Änderungen der Dichte. Deshalb befinden wir uns immer unendlich fern von denjenigen Zuständen, in denen gerade die Eigenart der Molekularkräfte hervortreten müßte. Die Spannung, innerhalb deren die Molekularabstände in unseren Versuchen variieren, ist zu gering, um über das eine oder das andere Molekulargesetz entscheiden zu können, und was man mittelbar erschließt, wie in den Berechnungen Grüneisens, kann nur eine praktische Brauchbarkeit innerhalb der bestehenden Erfahrungen erweisen. Was man so oft zu beklagen hat, tritt auch hier ein; man besitzt ein mit vieler Mühe gewonnenes Gesetz, das auf einem gewissen Gebiete gute Dienste leistet, aber analytisch weiter mit ihm rechnen darf man nicht, ohne in Schwierigkeiten zu geraten. Von  $f$  haben wir das  $p$ , von diesem das  $q$ , dann vom  $q$  das  $s'$  und  $s''$  analytisch zu bestimmen, und das verträgt die im Durchschnitt brauchbare Funktion  $f$  nicht.

20. Geht man aber so vor wie angegeben, so hat man nach (68) und (69):

$$(85) \quad (h_b)_1 = \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_b} 4 \alpha_b \left( \frac{4}{9} - \frac{1}{3} \log 2 \alpha_b \right) a_1,$$

$$(86) \quad \left\{ \begin{aligned} (h_b)_n &= \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_b} 2 (2 \alpha_b)^{-\lambda_n+4} \left( c_n - \frac{1}{-\lambda_n+6} \right) \frac{a_n}{(-\lambda_n+3)(-\lambda_n+4)} \\ &= \pi \varrho^2 \frac{v}{\Theta_b} 4 \alpha_b (2 \alpha_b)^{-\lambda_n+3} a_n', \end{aligned} \right.$$

wo also  $c_n$  die ominöse Konstante ist, und:

$$(87) \quad h_b S_b = 12 \pi \varrho^2 v \left[ \left( \frac{4}{9} - \frac{1}{3} \log 2 \alpha_b \right) a_1 + \sum_n (2 \alpha_b)^{-\lambda_n+3} a_n' \right].$$

Die weitere Rechnung hängt ab von dem Werte von  $\alpha_b$  für den Fall B. Zunächst ist jetzt:

$$(88) \quad \alpha_b = \alpha_m + \bar{l},$$

wo  $\bar{l}$  die mittlere Weglänge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen, die eine Molekel erfährt, bedeutet.

Für Gase habe ich eine Theorie entwickelt<sup>1)</sup> und auf dem Umwege über den ersten Reibungskoeffizienten geprüft, wonach, in der einfachsten Gestalt, sein soll:

$$(89) \quad \bar{l} = g \frac{\mu^{2/3}}{\sqrt{R}} \vartheta^{1/2} v^{1/2} \left( \frac{\vartheta}{v} \right)^{\sigma_1 + \sigma_2 - 1/2} v^{\sigma_1} e^{\frac{\beta'}{2R}}.$$

Dabei ist:

$$(90) \quad \sigma_1 = \frac{5(1-k) \left( \frac{v}{\vartheta} \frac{1}{\partial v / \partial \vartheta} \right) + 2k}{6k}, \quad \sigma_2 = \frac{5(k-1) \left( \frac{v}{\vartheta} \frac{1}{\partial v / \partial \vartheta} - 1 \right)}{6k}.$$

$g$  und  $\beta'$  bedeuten Konstanten,  $\mu$  ist die Masse einer Molekel,  $\vartheta$  die absolute Temperatur. Diese Formeln haben sich auch in hohen Dichten bewährt. Die genauere Rechnung gibt noch eine Reihe  $1 + \dots$  als Faktor, die dort entwickelt ist. Unter gewöhnlichen Verhältnissen idealer Gase wird  $\sigma_1 = (5 - 3k)/6k$ ,  $\sigma_2 = 0$ , bei einatomigen Gasen also  $\bar{l} \sim v$ , wie auch andere Theorien ergeben. Unter hohen Drucken müssen  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  aus der Zustandsgleichung und dem Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen berechnet werden, wofür in der erwähnten Abhandlung ein Beispiel an den Beobachtungen von

1) M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 50. p. 601 ff. 1916.

Warburg und Babo für Kohlensäure gegeben ist. In Ermangelung anderer Unterlagen kann versucht werden, die Formeln auch im festen Zustande zu benutzen. Da alsdann  $k$  sich nur sehr wenig von 1 unterscheidet, hätte man<sup>1)</sup>:

$$\sigma_1 = \frac{1}{3}, \quad \sigma_2 = 0,$$

somit:

$$(89_1) \quad \bar{l} = g \frac{\mu^{1/2}}{\sqrt{R'}} \vartheta^{1/2} v^{1/2} e^{\frac{\beta'}{2R'}}.$$

Von der Formel für einatomige Gase unter normalen Verhältnissen würde sich das unterscheiden durch  $\vartheta^{1/2} v^{-1/2}$ . Multipliziert man diese Näherungsformel noch mit dem van der Waalsschen Faktor  $(v - 4\Theta_m)/v$ , der sich in den neuesten Rechnungen von Holm<sup>2)</sup> bestätigt hat, so wird:

$$(89_2) \quad \bar{l} = g \frac{\mu^{1/2}}{\sqrt{R'}} \vartheta^{1/2} v^{-1/2} (v - 4\Theta_m) e^{\frac{\beta'}{2R'}}.$$

Die Größe  $R'$  stellt dar das Verhältnis zwischen der ganzen kinetischen Energie und der Temperatur. Für Gase habe ich von vier Annahmen, die man machen kann, die  $R' = \frac{3}{8} J c_p$  als die erfahrungsmäßig zweckentsprechendste erwiesen. Hier nehme ich die Definition selbst auf, so ist also  $R' = T'/\vartheta$ , und damit wird:

$$(89_3) \quad \bar{l} = g \frac{\mu^{1/2}}{\sqrt{T'}} \vartheta^{1/2} v^{-1/2} (v - 4\Theta_m) e^{\frac{\beta' \vartheta}{2T'}}.$$

$T'$  bedeutet die jetzige mittlere kinetische Energie. Bei Gasen habe ich die Größe  $\beta'$  negativ gefunden, und zwar in hohen Dichten annähernd gleich  $-6/5$ , bei festen Körpern mag der Betrag ein anderer sein, aber negativ wird er auch ausfallen. Selbstverständlich ist die Gleichung für  $\bar{l}$  nur soweit auszu dehnen, als der Fall B. reicht. Sollte das Gebiet bis an den Nullpunkt der Temperatur gehen, so wäre auch jetzt, wenn nötig,  $\bar{l}_0 = 0$  bei negativem  $\beta'$ , da nach dem Debyeschen

1) D. h. die festen Körper werden wie unendlichatomige Gase im normalen Zustand behandelt.

2) E. A. Holm, Ann. d. Phys. 51. p. 768. 1916. Genauer soll der Faktor sein:  $\left[ 1 + \frac{4\Theta}{v} + \frac{5}{8} \left( \frac{4\Theta}{v} \right)^2 + 0,2896 \left( \frac{4\Theta}{v} \right)^3 \right]^{-1}$ ,  $\Theta = \Theta_m$ .

Grenzgesetz  $T'$  wie  $\vartheta^4$  abnimmt. Ist weiter  $\nu'$  die jetzige Schwingungszahl, so haben wir nach Gleichung (15) der ersten Abhandlung<sup>1)</sup>:

$$(91) \quad T' = T \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi \nu}{\nu'}}{\frac{\pi \nu}{\nu'}} \right).$$

Andererseits ist mit  $\alpha_b$  in der Bedeutung des Falles A.:

$$(92) \quad \bar{l} = (\alpha_b - \alpha_m) \sin \frac{1}{2} \frac{\pi \nu}{\nu'},$$

also nach (73):

$$(93) \quad \sin \frac{1}{2} \frac{\pi \nu}{\nu'} = \frac{\bar{l}}{\beta E^{1/2}}.$$

Indessen ist  $\bar{l}$  selbst noch von  $\pi \nu/\nu'$  abhängig, denn man hat:

$$(89_4) \quad \bar{l} = g \mu^{1/2} \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi \nu}{\nu'}}{\frac{\pi \nu}{\nu'}} \right)^{-1/2} \frac{\vartheta^{1/2} \sqrt{z}}{\sqrt{E}} v^{-1/2} (v - 4 \Theta_w) e^{\frac{z \beta' \phi}{2E} \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi \nu}{\nu'}}{\frac{\pi \nu}{\nu'}} \right)^{-1}},$$

wo  $z^{-1}$  wieder das Verhältnis der kinetischen Schwingungsenergie zur gesamten Schwingungsenergie angibt und meist gleich  $1/2$  angenommen wird, während es wahrscheinlich näher an 1 liegt. Hiernach kann man  $\pi \nu/\nu'$  nur in Näherungen rechnen. Die erste Näherung könnte darin bestehen, daß man  $\bar{l}$  überhaupt als konstant ansieht. In zweiter Näherung könnte man in  $\bar{l}$  für

$$1 + \frac{\sin \frac{\pi \nu}{\nu'}}{\frac{\pi \nu}{\nu'}}$$

einen Durchschnittswert,  $3/2$ , ansetzen, so daß würde:

$$(89_5) \quad \bar{l} = g \mu^{1/2} \sqrt{\frac{2}{3}} z \frac{\vartheta^{1/2}}{\sqrt{E}} v^{-1/2} (v - 4 \Theta_w) e^{\frac{z \beta' \phi}{3E}}.$$

Sonst müßte man zu Reihenentwicklungen Zuflucht nehmen. Auch so noch liegen die Verhältnisse sehr kompliziert, weil es nicht möglich ist, für  $T'$  einen analytischen Ausdruck

1) M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 475. 1916.

aufzustellen. Jedenfalls aber erhellt, daß  $h_s S_s$  außer von  $v$  auch von  $\vartheta$  und  $E$  abhängt.

Das Stoßglied  $F$  schreiben wir möglichst einfach:

$$(94) \quad F = \frac{4 \Theta_w}{v} T' (1 + \varepsilon T'^{1/2}),$$

wo  $\varepsilon$  in der durch h) angegebenen Weise aus den Eigenschaften der Molekeln sich bestimmt, zunächst aber als Konstante angesehen werden kann. Stoßen die Molekeln selbst zusammen, so wird man  $\Theta_w$  überhaupt als unveränderlich betrachten und dann fällt auch das Glied  $\varepsilon T'^{1/2}$  fort. Erfolgt der Zusammenstoß vermittelt der Wirkungssphären, so stellt  $\varepsilon T'^{1/2}$  den Betrag dar, der unter verschiedenen Verhältnissen der Änderung der Wirkungssphäre durch den Stoß selbst Rechnung trägt, indem das Maß der gegenseitigen Durchdringung der Sphären von der Heftigkeit des Stoßes, d. h. von der Größe der ankommenden kinetischen Energien, abhängt. Außerdem aber könnte die Ausdehnung der Wirkungssphäre an sich z. B. von der Temperatur abhängig sein. Sieht man von letzterem ab, so hat man auch jetzt  $\Theta_w$  als Konstante zu behandeln, da die ersten Änderungen schon berücksichtigt sind.

21. Setzen wir jetzt:

$$(95) \quad \gamma = \frac{2}{3\lambda} \left[ 1 + \frac{4 \Theta_w}{v} \left[ 1 + \varepsilon z^{-1/2} E'^{1/2} \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi v'}{v}}{\frac{\pi v'}{v}} \right)^{1/2} \right] \right] \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi v'}{v}}{\frac{\pi v'}{v}} \right),$$

$$(96) \quad 6 \pi M^2 \frac{a_1}{3} = a, \quad 6 \pi M^2 a_n' = 2^{1-3} b,$$

so haben wir mit Beschränkung auf das erste Abstoßungsglied als Zustandsgleichung:

$$(B_1) \quad \left\{ \gamma E = \left\{ p + (Q \Theta_w - \frac{1}{2} h_m S_m + O) v^{-1} + v^{-2} \left[ \left( \frac{4}{3} - \log 2 (\alpha_m + \bar{l}) \right) a + b (\alpha_m + \bar{l})^{-1+3} \right] \right\} v, \right.$$

worin also der Wert von  $l$  nach (89<sub>4</sub>) oder in Annäherung nach (89<sub>5</sub>) einzutragen wäre. Da man hier, im Falle B., das  $\alpha_m$  immer als klein gegen  $\bar{l}$  wird ansehen dürfen, wird auch einfacher:

$$(B_1) \quad \left\{ \gamma E = \left\{ p + (Q \Theta_w - \frac{1}{2} h_m S_m + O) v^{-1} + v^{-2} \left[ \left( \frac{4}{3} - \log 2 \bar{l} \right) a + b \bar{l}^{-1+3} \right] \right\} v. \right.$$

Wenn man noch die Abhängigkeit des  $\bar{l}$  von  $\vartheta$ ,  $E$  und  $\Theta_w$  vernachlässigt und bei  $\log \bar{l}$  auch die von  $v$ , hat man formell:

$$(B_1'') \quad \gamma E = \left( p + \frac{A'}{v} + \frac{A''}{v^2} + \frac{B}{v^{2\lambda/3}} \right) v,$$

was mit  $(A_2')$  für den Fall A. in Parallele zu stellen wäre, und im Durchschnitt des zweiten und dritten Gliedes im schon besprochenen Sinne ergäbe:

$$(B) \quad \gamma' E = \left( p + \frac{A}{v^{k_\infty}} + \frac{B}{v^{2\lambda/3}} \right) v.$$

Hier weicht auch das letzte Glied von dem der Grüneisenschen Formel ab, in der der Exponent von  $1/v$  lautet:  $(\lambda + 3)/3$ . Nun hat Grüneisen aus der bekannten Formel:

$$(97) \quad \gamma J c_e = v \left( \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_p / \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_\vartheta = v \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v$$

für zehn Metalle die Größe  $\gamma$  berechnet, im Durchschnitt ist der Betrag 2,16. Da nach ihm  $\gamma = (\lambda + 2)/6$  sein soll, so folgt im Durchschnitt  $\lambda = 11$  und damit der Grüneisensche Exponent  $(\lambda + 3)/3 = 4,67$ , während nach unserer Formel mit dem gleichen Werte von  $\lambda$  sich ergibt  $2\lambda/3 = 7,33$ , also um  $2\frac{2}{3}$  mehr. Allein aus anderen Beziehungen, namentlich der Formel für die Wärmeausdehnung und der für die Zusammendrückbarkeit mußte Grüneisen selbst erheblich größere Werte für  $(\lambda + 3)/3$  ansetzen als 4,67, so aus der Wärmeausdehnung: bei Kupfer 6, bei Platin 8,6 (statt nach der obigen Formel von Mie-Grüneisen 4,1 und 5,1), aus der Zusammendrückbarkeit bei: Kupfer 6,9, Platin 6,6, Eisen 7,5 (statt 4,1, 5,1, 3,5). An der Richtigkeit der Durchschnittszahl 2,16 bei gewöhnlicher Temperatur für  $\gamma$  ist nicht zu zweifeln. Wenn aber aus dieser Zahl für den Grüneisenschen Exponenten  $(\lambda + 3)/3$  viel zu niedrige Werte sich ergeben, so kann das nur an diesem Exponenten selbst liegen. Nimmt man den Durchschnitt aller nach Grüneisen selbst gerade für die Zustandsgleichung erforderlichen Werte, so ergibt sich etwa 7,2, und das stimmt fast genau mit dem Betrag des Exponenten nach unserer Zustandsgleichung. Daß übrigens der Exponent  $2\lambda/3$  auch nach unserer Theorie etwas zu groß ist, folgt aus der Formel für  $\bar{l}$ , da der Faktor  $\left(1 - \frac{4}{v} \Theta_w\right)$  fortgelassen ist, der den Exponenten erniedrigen muß.

22. Indessen steht der Exponent  $2\lambda/3$  von  $v^{-1}$  im dritten Gliede der jetzigen Zustandsgleichung in einem Gegensatz zu dem entsprechenden Exponenten der früheren Zustandsgleichung wo er nach  $(A_2')$  lautete:  $(\lambda + 2)/3$ , nur um  $1/3$  abweichend von dem Grüneisenschen Exponenten  $(\lambda + 3)/3$ , und nach  $(A_3'')$ ,  $(\lambda + 3)/3$ , genau wie der Grüneisensche Exponent. Hierin also unterscheiden sich die Fälle (A.) und (B.), und das stand zu erwarten, da im Falle (A.) die entscheidende Größe  $a_f$  zu  $v$  sich ganz anders verhält als  $\bar{l}$  nach einer der Formeln (89). Demnach werden manche geneigt sein, den Fall (B.) von dem Falle (A.) überhaupt zu trennen, und zwar durch eine Zustandsänderung des betreffenden Stoffes, als welche sich das Schmelzen von selbst darbietet. Das ist, wie schon bemerkt, von F. A. Lindemann<sup>1)</sup> geschehen, der den Schmelzzustand so bestimmte, daß in ihm die Molekeln des festen Körpers in ihren Schwingungen eben zusammenzustoßen beginnen. Dann hätten wir also in unseren Formeln für den Fall (B.) schon die *Zustandsgleichung der Flüssigkeiten*. An sich könnte auch ich eine solche Deutung nur gutheißen. Was mir diese Beschränkung des Falles (B.) auf Flüssigkeiten, und so die Annahme nur des Falles (A.) für feste Stoffe bedenklich macht, ist die schon berührte Schwierigkeit mit dem Faktor der Energie in der Zustandsgleichung. Ich habe für diesen Faktor im Falle (A.) eine Form gewonnen, die es möglicherweise gestattet, für ihn den erfahrungsmäßig unumgänglichen Betrag, durchschnittlich 2,16, zu ermitteln. Aber niemand kann die Künstlichkeit des dabei befolgten Verfahrens und auch die teilweise Willkürlichkeit verkennen, wozu noch kommt, daß irgendeine Sicherheit, daß der Zweck des Verfahrens nun wirklich erreicht sei, in keiner Weise geboten ist. Im Falle (B.) dagegen ist die Formel, die  $\gamma$  über  $2/3x$  erhebt, sozusagen selbstverständlich. Und wenn diese Erhebung nicht ganz genügen sollte, so erfüllt sie doch wenigstens zum Teil ihren Zweck in unzweideutiger Weise. Wie weit sie das tun kann, ist aber wieder Zweifeln unterworfen.

$\gamma$  ist nämlich bestimmt durch (95). Nehmen wir den allergünstigsten Fall an, so wird:

$$(98) \quad \gamma = \frac{4}{3x} \left( 1 + \frac{4}{v} \Theta_v (1 + z^{-1/2} 2^{1/2} E^{1/2}) \right).$$

1) S. a. M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 475 ff. 1916.

Wie schon bemerkt, liegt  $z$  näher an 1 als an 2, nehmen wir auch hier den allergünstigsten Wert, 1, an, so müßte, um für  $\gamma$  den Wert 2,16 zu liefern,  $\frac{16}{3} \frac{\Theta_w}{v} (1 + 2^{1/2} \varepsilon E^{1/2})$  den Betrag 0,83 besitzen. Da das Glied mit  $\varepsilon$  jedenfalls klein ist, wäre hiernach  $\Theta_w = 0,16 v$ . Ein so hoher Ansatz für die Wirkungssphären gegenüber dem Gesamtvolumen wird wohl unzulässig erscheinen, da er bei Gasen kaum 0,01 davon betragen soll, und nach manchen auch bei Flüssigkeiten. Nimmt man gar mittlere Fälle an, so müßte  $\Theta_w$  noch weit größer sein als 0,16  $v$ , fast 0,5  $v$  betragen.<sup>1)</sup> Das ist eine außerordentliche Schwierigkeit in der Theorie. Die Beschränkung des Falles (B.), mit der Deutung von  $\gamma$  durch (95), auf den Flüssigkeitszustand führt aber vollends zu Unmöglichkeiten. Bei Flüssigkeiten nämlich ist  $\gamma$  sicher bei weitem kleiner als 1, denn bei ihnen ist einerseits der thermische Spannungskoeffizient im Durchschnitt wohl kaum  $1/10$  von dem der festen Körper und andererseits die Atomwärme im Durchschnitt größer als die der festen Körper. Geben also die festen Körper für  $\gamma$  die Zahl  $> 2$ , so könnte bei Flüssigkeiten  $\gamma$  kaum mehr als etwa 0,2 betragen, während nach der Formel (95) jedenfalls  $\gamma > 1$  ist.

23. Aus alledem ergibt sich, daß die zur Angleichung an die Grüneisensche Theorie gewählte Form (B<sub>1</sub>) der Zustandsgleichung nicht die zweckmäßige ist, da sie für feste Körper den Zweck der Angleichung nur mit höchst unwahrscheinlichen Annahmen erreicht, für Flüssigkeiten aber die Anwendbarkeit ganz ausschließt. Hiernach schreiben wir am besten als Zustandsgleichung:

$$(B_2) \quad \begin{cases} \frac{2}{3\pi} E = \left[ p + (Q \Theta_m - \frac{1}{2} h_m S_m + O) v^{-1} + v^{-2} \right. \\ \left. \left( \left( \frac{4}{3} - \log 2 (\alpha_m + \bar{l}) \right) a + b (\alpha_m + \bar{l})^{-1+3} \right) \right] v - \frac{2}{3} F, \end{cases}$$

wo also:

$$(99) \quad F = \frac{1}{\pi} \frac{4 \Theta_w}{v} \left[ 1 + \varepsilon \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi v}{v'}}{\frac{\pi v}{v'}} \right)^{1/2} z^{-1/2} E^{1/2} \right] \left( 1 + \frac{\sin \frac{\pi v}{v'}}{\frac{\pi v}{v'}} \right) E$$

ist. Bilden wir die Mie-Grüneisensche Gleichung (97), so ist eben die Veränderlichkeit aller rechts stehenden Größen

1) S. a. M. B. Weinstein, Ann. d. Phys. 51. p. 475 ff. 1916.

mit der Temperatur in Rücksicht zu ziehen. Es ergibt sich dann freilich kein bestimmter Wert von  $\gamma$ , sondern man hat für jede Temperatur einen Wert für  $\partial p / \partial \vartheta$ , aus dem man nach der, nunmehr nur noch symbolischen, Mie-Grüneisen-schen Gleichung (97) sich einen zu der betreffenden Temperatur passenden Wert  $\gamma$  ableiten kann. Man bekommt nun:

$$(100) \quad \left\{ \begin{aligned} v \frac{\partial p}{\partial \vartheta} &= \frac{2}{3z} \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \frac{2}{3} \frac{\partial F}{\partial \vartheta} + v^{-1} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (a \log(\alpha_m + \bar{l}) \\ &\quad - b(\alpha_m + \bar{l})^{-1+3}), \end{aligned} \right.$$

und so:

$$(101) \quad \gamma = \frac{2}{3z} + \frac{2}{3} \frac{\partial F}{\partial E} + v^{-1} \frac{\partial}{\partial E} (a \log(\alpha_m + \bar{l}) - b(\alpha_m + \bar{l})^{-1+3})$$

eine Gleichung, die nun mit den Werten von a) und b) den tatsächlichen Verhältnissen zunächst theoretisch angepaßt werden kann. Indessen verliert natürlich  $\gamma$  dadurch seine besondere Bedeutung, die es nur haben konnte, solange es als kennzeichnende Konstante galt, was es übrigens auch nach Grüneisens Berechnungen, der ursprünglich gehofft hatte, in  $\gamma$  sogar eine universelle Konstante zu finden, nicht ist. Ich kann nur wiederholen: die Verhältnisse liegen nicht so einfach, wie wir, um die analytischen und Zahlenrechnungen ausführen zu können, gerne annehmen möchten.

Die Gleichung (B.), die an die Theorie gewissermaßen nur erinnert, können wir, mit undefiniertem  $\gamma$ , stehen lassen, als praktische Durchschnittsgleichung in Temperaturabschnitten, deren Koeffizienten  $\gamma$ ,  $A$ ,  $B$  von Abschnitt zu Abschnitt ihre Beträge wechseln. Und diese Gleichung leistet also mehr als die Grüneisensche.

Was die hier dargelegte Theorie neues bietet, kann ich nicht prüfen, bevor mehr Beobachtungsmaterial vorliegt, welches eben gestattet, über die Grüneisenschen Berechnungen hinauszugehen. Ich würde auch, wie ich nochmals hervorheben möchte, auf sie, deren Grundlagen ich vor mehr als 20 Jahren geschaffen habe, nicht zurückgekommen sein, wenn nicht die jetzigen Theorien mit ihr in so naher Beziehung, meist eines Sonderfalles, stünden, und sie nicht, wie ich glaube, die Mittel böte, diese Theorien zu erweitern und sie zu verbessern.

24. Zum Schluß noch einige Bemerkungen über den Übergang vom Falle (A.) zum Falle (B.), der als zweifelhaft bezeichnet wurde, weil dabei  $(h_f)_\infty$  bei  $\lambda_\infty > 4$  unendlich wird. Das tritt nur ein, wenn  $\alpha_b$  geradezu gleich  $\alpha_f$  gesetzt wird, was nur stattfindet, wenn die Molekeln selbst mit ihren Oberflächen zusammenstoßen,  $\alpha_w = \alpha_m$  ist. Stoßen aber die Molekeln nicht selbst zusammen, sondern nur mit ihren Wirkungssphären, so hat man im Grenzfall:

$$\alpha_b = \alpha_f - 2\alpha_w + 2\alpha_m = \alpha_f - 2(\alpha_w - \alpha_m),$$

und dann ist an sich das Unendlichwerden von  $(h_f)_\infty$  überhaupt vermieden.

Ein derartiger Ansatz muß aber folgerichtig noch weiter führen, nämlich dahin, daß die Molekeln sich absolut überhaupt nicht bis zur Berührung nahe kommen können, daß sie eine Art Unnahbarkeitssphäre haben, an deren Grenze also die Abstoßungskraft unendlich groß wird (statt erst bei dem an sich schon unmöglichen  $r = 0$ ). Alsdann aber wäre die Abstoßungskraft nicht als Funktion von  $r$ , sondern von  $r - 2\alpha_u$  darzustellen, wo  $\alpha_u$  den Radius dieser Unnahbarkeitssphäre darstellt, der höchstens gleich  $\alpha_w$  sein könnte, und mindestens  $\alpha_m$  betrüge. In allen Formeln stünde statt  $\alpha_f + \alpha_b$  und  $\alpha_f - \alpha_b$  alsdann  $\alpha_f + \alpha_b - 2\alpha_u$  und  $\alpha_f - \alpha_b - 2\alpha_u$ . Ferner im Grenzfall für  $\alpha_f + \alpha_b$  und  $\alpha_f - \alpha_b$  dann  $2(\alpha_b + \alpha_w - \alpha_u - \alpha_m)$  und  $2(\alpha_w - \alpha_u - \alpha_m)$ . So bliebe freilich auch im Grenzfall für jedes beliebige  $\lambda_\infty$  alles endlich. Allein wenn nicht  $\alpha_w$  selbst gegen  $\alpha_f$ , oder jetzt  $\alpha_b$ , sehr in Betracht kommt, würden für  $\lambda_\infty \leq 4$  gewisse Glieder doch so groß, daß alles andere gegen sie entfiele, und nur eine Art Verschleierung des Unendlichen einträte.

In so schwierigen Dingen darf man alles sagen, was man zu ihrer Überwindung etwa noch ersonnen hat, auch wenn es ungewöhnlich klingen sollte. Ich habe also auch daran gedacht, den Faktor des Abstoßungspotentials proportional zu setzen  $(\alpha_f - \alpha_b)^{\lambda_\infty - 4}$ . Alsdann bleibt  $(h_f)_\infty$  endlich, auch wenn  $\alpha_b = \alpha_f$  gesetzt wird. Das Abstoßungsgesetz würde dann aber feststellen, daß im Falle (B.) eine Abstoßung allgemein nicht vorhanden ist, sondern nur, wenn die Molekeln tatsächlich zusammenstoßen. Da im Falle (A.) allgemein eine Abstoßung besteht, so bedeutete ein Übergang von (A.) nach (B.) eine offen-

kundige Unstetigkeit. Und das würde in der Ansicht bestärken, daß der Fall (B.) einem grundsätzlich anderen Zustande angehört als (A.), also (s. o.) dem Flüssigkeitszustande, wenn (A.) sich auf den festen Zustand bezieht. In diesem eigenartigen Verhalten der Abstoßung würde die Hauptunterscheidung zwischen Fest und Flüssig bestehen. Die Flüssigkeiten würden aber den Gasen nahekommen, bei denen ja auch, allerdings die molekularen Kräfte überhaupt, erst im Zusammenstoß merkbar sein sollen. In der Tat haben ja auch die Flüssigkeiten in vieler Hinsicht mehr Ähnlichkeit mit den Gasen als mit den festen Körpern, auch wenn man von der Kontinuität des Flüssigkeits- und Gaszustandes absieht. Das Nernstsche Theorem widerspricht nicht, nachdem man es auch auf Gase angewendet hat. Die Formeln hiernach umzurechnen, darf ich an dieser Stelle unterlassen.

(Eingegangen 27. Februar 1917.)

**6. Störung der Struktur tropfbar-flüssiger  
Kristalle durch Beimischungen;  
von O. Lehmann.**

Bereits bei meinen ersten Untersuchungen über Kristallisation fand ich (im Gegensatz zur herkömmlichen Lehre, nur isomorphe, d. h. gleichkristallisierende und chemisch ähnlich beschaffene Stoffe könnten Mischkristalle bilden), daß auch völlig *fremde Stoffe (regelmäßig orientiert)* in Kristalle aufgenommen werden können, wenn auch im allgemeinen nur selten und in geringem Maße<sup>1)</sup>, und zwar nicht einfach in Form regelmäßig eingewachsener Einschlüsse, so wie man die Färbung mancher Mineralien und die Bildung von Senarmonts mit Farbholzextrakt gefärbten Strontiumnitratkristallen erklärte, sondern *in feinsten (molekularer) Verteilung, ähnlich der Aufnahme eines gelösten Körpers in einem Lösungsmittel.*

Während J. W. Retgers (sowie die meisten Mineralogen) diese von mir aufgefundenen nicht isomorphen Mischungen als von den isomorphen grundsätzlich verschieden betrachtete und deshalb als „*anormale Mischkristalle*“ bezeichnete, erklärte J. H. van t' Hoff beide als „*feste Lösungen*“ und identisch mit den Mischungen von Harzen und Gläsern, indem er die Möglichkeit von Diffusion im festen Zustande (die bei durchsichtigen Stoffen noch nicht erwiesen ist) annahm, während ich die Bildung der Mischkristalle ebenso wie die reiner Kristalle lediglich als Wirkung der *Adsorptionskraft* betrachte.<sup>2)</sup>

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 489. 1877; 8. p. 528, 1883; Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 15. 1887; Molekularphysik 1. p. 375. 1888; Flüssige Kristalle 1904. p. 123; Ann. d. Phys. 8. p. 908. 1902; Die scheinbar lebenden Kristalle 1907. p. 40; Physik. Zeitschr. 11. p. 44. 1910; N. Jahrb. f. Mineral. 1915 (2). p. 109.

2) Derselbe, Flüssige Kristalle 1904. p. 170; Ann. d. Phys. 47. p. 832. 1915; N. Jahrb. f. Mineral. 1915 (2). p. 109.

Den Beweis dafür, daß es sich nicht einfach um Einschlüsse handelt, sah ich darin, daß der aufgenommene fremde Stoff, wie insbesondere bei „künstlich gefärbten“ Kristallen zu erkennen, in den Mischkristallen in *größerer Konzentration* als in der Mutterlauge enthalten ist, wie im genannten Falle auch daraus zu erschließen ist, daß sich ein *heller Hof* um die Kristalle bildet, d. h. daß die Konzentration in der Nähe der letzteren kleiner wird, und ferner daraus, daß das *Wachstum* der Kristalle durch die Aufnahme des fremden Stoffes bedeutend beeinflusst wird (die Wachstumsgeschwindigkeit und die maximale Größe der Individuen werden vermindert, das Wachstum wird an verschiedenen Stellen ungleichmäßig) und daß eine *Störung der Raumgitterstruktur* hervorgebracht wird, welche Krümmung, Aufblätterung und Zerfaserung erzeugt und im extremen Falle Bildung von *Sphärokristallen* oder ganz regellos verzweigter Gebilde, die man früher als Verwachsungen vieler Kristalle (Drusen) betrachtete.

Freilich stand mein Ergebnis nicht nur im Widerspruch mit der Theorie der Isomorphie, sondern auch mit der herkömmlichen Kristalltheorie, gemäß welcher das Raumgitter der Moleküle auf keine Weise gestört werden konnte. Die scheinbare Plastizität mancher Kristalle (z. B. von Eis, Blei, Gold usw.) pflegte man auf Zertrümmerung und Wiederververschweißung der Trümmer zurückzuführen<sup>1)</sup> und das Vorkommen verborgener Kristalle in der Natur (z. B. die Entstehung gewundener Bergkristalle) auf vielfache Zwillingsbildung.<sup>2)</sup>

Ob die neue „Atomgruppierungstheorie“<sup>3)</sup>, welche ver-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 50. p. 555. 1916.

2) G. Tschermak, Wiener Akad. Denkschr. 61. p. 365. 1894. Derselbe hatte übrigens auch das Auftreten von Mischkristallen bei Feldspaten beobachtet, die nicht eigentlich als isomorphe bezeichnet werden konnten, trotz gewisser Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung (Pogg. Ann. 125. p. 139. 1865).

3) W. H. u. W. L. Bragg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 90. p. 153. 1914; X-rays and crystal structure 1915; P. Groth, Zeitschr. f. Kristallogr. 54. p. 65. 1914; P. Niggli, K. Sächa. Ges. d. Wiss. 1915, 6 Ser.; M. Born, Dynamik der Raumgitter, Leipzig 1915; F. Rinne, Zeitschr. f. anorg. Chem. 96. p. 317. 1916; N. Jahrb. f. Mineralog. 1916 (2). p. 47; W. Voigt, Physik. Zeitschr. 17. p. 160. 1916.

sucht, Kristalle als große Moleküle aufzufassen, deren Atome durch chemische Valenzen zu Raumgittern verbunden sind, und genötigt ist, eine scharfe Grenze zu ziehen zwischen festen und flüssigen Kristallen (die sich aber aus deren tatsächlichem Verhalten nicht ergibt), in der Lage sein wird, Plastizität und Mischkristallbildung auf Grund der stöchiometrischen Gesetze abzuleiten, bleibt abzuwarten. Jedenfalls stehen die Versuche, die Hypothese der Unverletzlichkeit des Raumgitters durch Annahme von Trümmerbildung und von Einschlüssen zu stützen, mit meinen Beobachtungen nicht im Einklang.

Besonders auffällige *Verdrillungen der Struktur* beobachtete ich bei Benzanisbenzhydroxylamin<sup>1)</sup>, Carbostyryl<sup>2)</sup> und Kaliumbichromat<sup>3)</sup>, wie die hier wiedergegebenen Figg. 1, 2, 3 erkennen lassen.



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

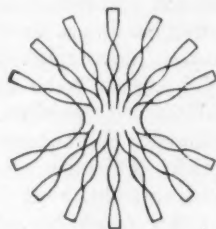


Fig. 4.

Wallerant<sup>4)</sup> fand ähnliche schraubenförmige Verdrillungen bei den Fasern mancher Sphärokristalle (schematisch in Fig. 4 dargestellt), die auf Beimischungen *optisch-aktiver* Stoffe beruhen. Nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie können die eingelagerten fremden Moleküle, welche die Strukturstörung veranlassen, auch solche einer anderen (polymorphen oder auch flüssigen) Modifikation derselben Substanz sein, was nach der herkömmlichen Identitätstheorie der Aggregatzustände keinen Sinn hat (weil nach ihr die Moleküle der verschiedenen Modifikationen iden-

1) O. Lehmann, Programmbeilage der Mittelschule Mülhausen i. E. 1877, p. 10. Fig. 8.

2) Derselbe, *Molekularphysik* 1. p. 375. Fig. 184. D u. E. 1898.

3) Derselbe, *Die scheinbar lebenden Kristalle* 1907. p. 48. Fig. 83.

4) F. Wallerant, *Compt. rend.* 143, p. 555. 1169. 1906; P. Gaubert, *l. c.* 153, p. 683. 1911; 156, p. 1162. 1913.

tisch sind), und ebenso wenig nach der oben erwähnten Atomgruppierungstheorie (weil nach dieser Kristallmoleküle überhaupt nicht existieren).

Aus meinen Versuchen über das elektrolytische Leitungsvermögen der zähflüssigen regulären Jodsilberkristalle folgt ferner, daß auch freie Ionen in dem Raumgitter der Kristalle vorhanden sein können<sup>1)</sup>, ebenso aus den Erscheinungen der Färbung von Kristallen durch verschiedene Strahlenarten.<sup>2)</sup>

Bei schleimig-flüssigen Kristallen fand ich (bereits ehe ich diese als solche erkannte) Verdrehungen der Struktur auf Grund des *optischen Verhaltens*<sup>3)</sup>, welche ich später auf Mischung zweier verschiedener Modifikationen zurückführte.<sup>4)</sup> Ebenso führten schon meine ersten Beobachtungen bei tropfbar-flüssigen Kristallen auf Grund des optischen und mechanischen Verhaltens (scheinbare Rotation der Tropfen) zur Erkenntnis, daß auch bei diesen durch geeignete Beimischungen Schraubenstrukturen hervorgebracht werden können.<sup>5)</sup>

Vor kurzem habe ich die bei homogenen tropfbar-flüssig-kristallinen Schichten durch mechanische Verdrillung hervorgebrachte Schraubenstruktur näher untersucht.<sup>6)</sup> Derselben entspricht diejenige genau, welche (wie Mauguin<sup>7)</sup> beobachtete) entsteht, wenn flüssig-kristallinisches Paraazoxyphenetol in den frisch hergestellten Spalt eines Gipskristalls eingebracht wird, da die beiden Spaltflächen in verschiedener Weise orientierend auf die Moleküle der flüssig-kristallinen Schicht einwirken.

Mehrfach habe ich nun beobachtet, daß kleine feste Kriställchen regelmäßig orientiert in flüssige Kristalle sich einlagern, z. B. solche von Cholesterin in flüssige Kristalle von Ammoniummoleathydrat.<sup>8)</sup> Wären Gipsflitterchen in eine

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 24. p. 18. 1885; 38. p. 396. 1889; Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911. p. 154. Vgl. auch K. Fajans u. F. Richter, Ber. d. D. Chem. Ges. 48. p. 700. 1915; F. Paneth, Phys. Zeitschr. 15. p. 924. 1914.

2) Vgl. auch C. Doelter, Das Radium und die Farben 1910.

3) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 510. 1888.

4) Derselbe, Physik. Zeitschr. 7. p. 578. 1906; 11. p. 583. 1910.

5) Derselbe, Ann. d. Phys. 2. p. 669, 684. 1900.

6) Derselbe, Ann. d. Phys. 51. p. 353. 1916.

7) Ch. Mauguin, Compt. rend. 156. p. 1246. 1913.

8) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911. p. 204.

homogene flüssig-kristallinische Schicht von Paraazoxyphenetol in ähnlicher Weise parallel eingelagert, so müßte diese Schicht Schraubenstruktur besitzen, also entsprechendes optisches Verhalten zeigen, wie es zuerst E. Reusch<sup>1)</sup>, L. Sohneke<sup>2)</sup> und andere<sup>3)</sup> studiert haben.

Gleiches würde gelten für *orientierte Einlagerung einzelner Moleküle*, also auch für Mischkristalle mit anderen Stoffen, die ähnlich orientierend wirken wie Gips.

Soll eine homogene Struktur zustande kommen, so dürfen allerdings die Begrenzungsflächen der Schicht nicht anderen orientierenden Kräften (z. B. denjenigen der Häutchen an Glasflächen) ausgesetzt sein; sie müssen also denselben Flächen (z. B. den von Gips) anliegen, oder sie müssen frei sein (z. B. Grenzflächen gegen Luft oder isotrope Schmelze). Beides läßt sich schwer verwirklichen; doch haben meine Untersuchungen gezeigt, daß ein geringer Zusatz von Olivenöl zu Paraazoxyphenetol die adsorbierende Wirkung der Glasflächen stark beeinträchtigt und fast ganz aufhebt, wenn außerdem eine Spur Kolophonium zugesetzt wird. In beiden Fällen mischt sich aber auch eine sehr geringe Menge des Zusatzes den flüssigen Kristallen bei, so daß diese schon hierdurch verdrehte Struktur erhalten.<sup>4)</sup>

Auch die reinsten im Handel zu erhaltenden Präparate von Paraazoxyphenetol<sup>5)</sup> enthalten übrigens geringe Mengen fremder Stoffe, die lokale Störungen der Struktur hervorbringen, wie in meiner letzten Abhandlung eingehend dargestellt ist.<sup>5)</sup>

Die Inhomogenitäten reiner tropfbar-flüssig-kristallinischer Schichten sind dadurch bedingt, daß an der Grenze zweier homogener Schichten, selbst wenn diese gleichsinnig orientiert sind, an den begrenzenden Glasflächen haftende Streifen von

1) E. Reusch, Pogg. Ann. 38. p. 628. 1869.

2) L. Sohneke, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 16. 1876.

3) Später E. Mallard, Ann. des Mines 10. p. 60. 1876; 19. p. 256. 1881; E. Mascart, Traité d'Optique 2. p. 323. 1891; H. Poincaré, Th. math. de la lumière 2. p. 275. 1892; G. Friedel et F. Grandjean, Bull. soc. min. 33. mai 1910; M. Ch. Mauguin, Bull. soc. min. 34. p. 1. 1911; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 353. 1916.

4) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 669. 684. 1200.

5) Derselbe, Ann. d. Phys. 52. p. 445. 1917.

Molekülen in Zwischenstellung auftreten können, welche im polarisierten Lichte, namentlich zwischen gekreuzten oder unter anderem Winkel gegeneinander verdrehten Nicolischen Prismen als „*Spurlinien*“ hervortreten. Ihr Verlauf entspricht den Grenzen der festen Kristalle, aus welchen die flüssigen durch Umwandlung beim Erwärmen hervorgegangen sind. Häufig ist eine solche Spurlinie mit einem feinen „*Faden*“ von Mutterlauge in Verbindung, der im einfachsten Falle von einem ihrer Endpunkte ausgeht oder beide Endpunkte verbindet. Die an einem solchen Punkte vorhandene Molekularanordnung, die, falls die Berührung der anisotropen Schicht mit dem Glase aufgehoben wird, sich verbreitert und zu dem Auftreten der bekannten verschiedenfarbigen Sektoren im polarisierten Lichte sowie der schwarzen Streifen zwischen gekreuzten Nicols Anlaß gibt und an den Enden desselben Streifens eine verschiedene ist (halber Kern- und halber Konvergenzpunkt), bedingt häufig längs des Fadens eine Störung, welche die als „*Hof*“ bezeichnete Lichterscheinung durch schlierenartige Lichtbrechung erzeugt. Durch Vereinigung zweier halber Kern- oder Konvergenzpunkte miteinander entstehen ganze Kern- bzw. Konvergenzpunkte, welchen Höfe mit derselben Struktur entsprechen, für welche die Fadenachse Symmetrieachse ist. Längs einer Spurlinie folgen sich ganze Kern- und Konvergenzpunkte in regelmäßiger Abwechslung. Die Enden einer solchen Kette sind halbe Kern- bzw. Konvergenzpunkte. Diese Enden liegen häufig am Rande der flüssig-kristallinen Schicht und bilden die ausgezeichneten Stellen des Randes, welche durch eigentümliche Lichtbrechung hervortreten oder dadurch, daß zwischen gekreuzten Nicols dunkle Streifen von ihnen ausgehen.

Bei den reinsten Präparaten ist die nähere Untersuchung der Struktur der Höfe im polarisierten Lichte nicht möglich, da die Enden der Fäden am Glase haften und die von diesem adsorbierten anisotropen „*Häutchen*“, welche maßgebend sind für das optische Verhalten, die Erkennung der Höfe hindern. Beseitigt man das untere Häutchen durch Erwärmen bis zum Auftreten einer dünnen Schicht isotroper Schmelze, wodurch die untere Oberfläche der anisotropen Schicht frei wird, so kann sich dort der Hof einigermaßen ungestört ausbilden; zwischen gekreuzten Nicols erhält man aber noch die Felder-

teilung des oberen Häutchens, welche auch in diesem Falle die klare Erkenntnis der Struktur des Hofes beeinträchtigt. Erst dadurch, daß auch die obere Oberfläche der anisotropen Schicht vom Glase abgelöst und dadurch ihren Molekülen Beweglichkeit gegeben wird, ist ein Studium der Hofbildung mit Erfolg möglich. Zu diesem Zwecke muß man eine geeignete, die Adhäsion vermindernde Flüssigkeit (z. B. Olivenöl oder besser eine Lösung von sehr wenig Kolophonium in solchem) zumischen. Nunmehr treten, wie aus den früheren Photographien<sup>1)</sup> zu ersehen, die Kern- und Konvergenzpunkte mit ihren Höfen deutlich hervor und man kann die Struktur der letzteren durch das Auftreten des Dichroismus in polarisiertem Lichte und die dunklen Streifen zwischen gekreuzten Nicols gut untersuchen.

Die fremde Beimischung ist indes, wie schon bemerkt, (wenn auch nur in sehr beschränktem Maße), auch mit der flüssig-kristallinen Schicht mischbar und bringt, da sie nicht damit isomorph ist, eine Strukturstörung hervor, die sich durch Verdrehung der genannten Felder und Streifen mit zunehmender Dicke der Schicht kundgibt, wie man am besten bei Verwendung eines *linsenförmigen* (oder *uhrglasförmigen*) Deckglases erkennt.<sup>2)</sup> Die zwischen gekreuzten Nicols auftretenden schwarzen Kreuze und Streifen verblassen in einiger Entfernung von der Mitte, wo die Dicke des Präparates Null ist, werden dann wieder dunkler, um abermals zu verblassen usw., so daß die Mitte von einer regelmäßigen *Reihenfolge heller und dunkler ringförmiger Zonen* umgeben scheint.

In der Mitte, wo die Dicke der Schicht sehr gering ist, könnte eine Veränderung der Lage oder Gestalt des schwarzen Kreuzes im Hofe eines Kern- oder Konvergenzpunktes sich nur dann zeigen, wenn die Moleküle entweder bei wie den von Wallerant untersuchten, oben erwähnten Sphärokristallen (Fig. 4) um die vom Faden ausgehenden Radien verdreht wären oder um Achsen parallel oder senkrecht zum Faden. Solche Änderungen konnte ich aber nicht beobachten; demgemäß ist mit Verdrehungen genannter Art nicht zu rechnen. Für die Entstehung der hellen und dunklen Zonen kommt

1) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle* 1904. Taf. 13. Figg. 5ff.

2) Derselbe, *Ann. d. Phys.* 18, p. 808. 1905.

also nur eine mit der Dicke der Schicht zunehmende Verdrehung um Achsen parallel zum Faden in Betracht, welche überall gleichmäßig sein kann oder auch, da die Konzentration der fremden Beimischung mit zunehmendem Abstand vom Faden zuweilen abnehmen wird, mit der Entfernung geringer werden kann. Letzteres äußert sich, wie ich schon früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, durch spiralige Verdrehung der Kreuzarme, bringt also nur eine unwesentliche Veränderung der Streifen hervor, die hier außer Betracht bleiben soll.

Der einfachste Fall von Strukturstörung ohne Verdrehung ist der eines Paares halber Höfe, nämlich eines Kern- und eines Konvergenzhofes.<sup>2)</sup> In Fig. 5 ist angenommen, daß die beiden Punkte sich einander gegenüber (rechts und links) an den Rändern einer flüssig-kristallinen Lamelle befinden.<sup>3)</sup>

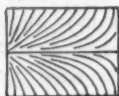


Fig. 5.

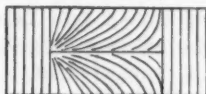


Fig. 6.

Bei Fig. 6 sind beide Punkte im Innern einer homogenen Lamelle. Durch Aneinanderreihung derartiger Figuren kann man alle überhaupt möglichen Strukturstörungen erhalten; z. B. wäre Fig. 7, die durch entgegengesetzte Zusammen-

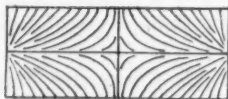


Fig. 7.

fügung zweier Strukturen wie Fig. 5 entsteht, die Kombination eines ganzen Konvergenzpunktes mit zwei halben Kernpunkten.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 445. 1917.

2) Zweckmäßiger wären die Bezeichnungen Kreis- und Hyperbelhof usw.

3) Das ist tatsächlich möglich, obschon hier von einem Faden von Mutterlauge wohl keine Rede sein kann. Die Störung kann somit auch ohne Faden Bestand haben.

Bei Fig. 8 folgen sich ein halber Konvergenzpunkt, drei ganze Kernpunkte, abwechselnd mit zwei ganzen Konvergenzpunkten, und schließlich wieder ein halber Konvergenzpunkt.



Fig. 8.

Bei sehr dünner Schicht würde sich diese Struktur zwischen gekreuzten Nicols, wenn die Nicoldiagonalen den vertikalen und horizontalen Linien der Figur parallel wären, durch eine Serie aufeinander folgender schwarzer Kreuze kundgeben, wie Fig. 9 andeutet. Hieran würde sich auch nichts ändern,



Fig. 9.

wenn die Schicht keilförmig, etwa am linken Ende dünn, am rechten dick wäre, falls keine Verdrehung durch Beimischung erfolgt.

Ist nun aber letzteres der Fall, so werden die Strukturen der unteren und oberen Oberfläche der Schicht verschieden, und dazwischen hat man eine schraubenartige Anordnung der Moleküle, die genau dieselben Effekte hervorbringt wie eine durch mechanische Verdrehung hervorgebrachte schraubenartige Anordnung.

Wären beispielsweise bei dem Punktepaar (Fig. 5) die Moleküle der unteren Schicht um  $45^\circ$  nach links, bei der oberen Schicht um  $45^\circ$  nach rechts verdreht, so würden die Linien, welche (wie in den vorigen Figuren) die Schwingungsrichtung des am stärksten absorbierten Lichtes angeben, den in den Figg. 10 bzw. 11 skizzierten Verlauf nehmen. Die gesamte Verdrehung einer vertikalen (d. h. von der unteren

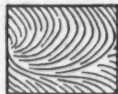


Fig. 10.



Fig. 11.

bis zur korrespondierenden Stelle der oberen Oberfläche reichenden) Molekülreihe wäre also  $90^\circ$ . Wäre nur der Polarisator eingeschaltet, so würde die untere Hälfte von Fig. 10 gelb erscheinen; wäre nur der Analysator vorhanden, und zwar

in paralleler Stellung, so würde die obere Hälfte von Fig. 11, oder bei gekreuzter Stellung die untere Hälfte gelb gesehen werden. Kreuzt man also beide Nicols, so erscheint die untere Hälfte intensiv gelb, die obere weiß. Die Mittellinien und die beiden Randlinien, wo elliptisch- oder zirkularpolarisiertes geschwächtes Licht austritt, werden dagegen graue Farbe annehmen. Gleiches gilt für eine Aneinanderreihung solcher Figuren wie in Fig. 8. Die Figg. 12a u. 12b stellen derartige Serien dar, die aus Fig. 8 hervorgehen, wenn man die Moleküle um  $45^\circ$  nach links bzw. nach rechts gedreht denkt. Für  $90^\circ$  Gesamtverdrehung würde die eine Figur die Struktur der Unter-, die andere die der Oberseite darstellen. Die schwarzen Kreuze sind somit durch graue ersetzt, und dazwischen treten abwechselnd weiße und gelbe Felder auf, wie Fig. 12c andeutet, wo gelbe Farbe durch Punktierung ersetzt ist.



Fig. 12a.

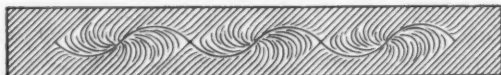


Fig. 12b.



Fig. 12c.

Wäre bei dem Punktpaar Fig. 5 die Verdrehung der unteren Oberfläche  $90^\circ$  nach links, die der oberen  $90^\circ$  nach rechts, also die Gesamtverdrehung  $180^\circ$ , so wären die Linien, welche die Richtung stärkster Absorption angeben (sowohl oben wie unten), die in Fig. 13 verzeichneten; man würde also wieder schwarze Kreuze wie bei Fig. 9 erhalten. Die Farbe des Grundes wäre gleichmäßig weißgelb, da ein Feld, welches wegen des unteren Nicols gelb erscheint, wegen des oberen weiß erscheinen muß, und umgekehrt.



Fig. 13.

Verdreht man beide Oberflächen abermals um  $45^\circ$  gegeneinander, was die Gesamtverdrehung  $270^\circ$  ergibt, so wäre die Struktur der unteren Fläche die in Fig. 11

dargestellte; die der oberen würde Fig. 10 entsprechen, d. h. man erhält dieselbe Erscheinung wie bei Fig. 12c, nur sind die weißen und gelben Felder vertauscht. Abermalige Weiterverdrehung um  $45^\circ$  führt zu einer Gesamtverdrehung von  $360^\circ$ , also zu Übereinstimmung von oberem und unterem Felde, welche beide durch Fig. 5 dargestellt werden, so daß sich bei Fortsetzung der Verdrehung der Wechsel der Erscheinungen in gleicher Weise wiederholt.

Wäre die Schicht nicht, wie bei Fig. 12 angenommen, von überall gleicher Dicke, sondern keilförmig, und zwar so, daß links die Gesamtverdrehung Null wäre, rechts  $360^\circ$ , so erhielte man demgemäß, wie aus Fig. 14 zu ersehen, einen



Fig. 14.

periodischen Wechsel von schwarzen und grauen Kreuzen, was ganz den früher bei mechanischen Verdrehungen um gleiche Beträge gemachten Beobachtungen<sup>1)</sup> entspricht. Bei Drehung des Präparates um  $45^\circ$  erhält man natürlich die in Fig. 15 dargestellte Erscheinung, wobei die Lage der gelben Felder von dem Sinne der Drehung abhängt.

Gleiches gilt für einen Sektor der linsenförmigen flüssig-kristallinen Schicht zwischen Objektträger und linsenförmigem Deckglas und durch Zusammenschluß dieser Sektoren entstehen eben bei einer Schicht, die zahlreiche Kern- und Konvergenzpunkte enthält, die hellen und dunklen Zonen, die sich bei Drehung des Analysators um  $90^\circ$  vertauschen, und die Wechsel der weißen und gelben Felder, die in gleicher Weise ihren Ort bei Drehung des Analysators ändern, was

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 51. p. 384. Fig. 24. 1916. Man muß hier die grauen Kreuze gemäß der Verdrehung der unteren Schicht, die bei dieser Figur nicht angenommen ist, um  $45^\circ$  bzw.  $90 + 45^\circ$  drehen, um mit Fig. 14 in Übereinstimmung zu bleiben.

ich früher als *Drehung der Richtung stärkster Absorption* bezeichnet hatte.

Die schwarzen Zonen entsprechen, wie man sieht, den Verdrehungen der Struktur um  $0^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $360^\circ$  usw., unabhängig von der Lage des Präparates; man kann also durch *Bestimmung ihres Radius leicht die Verdrehung der Schicht pro Einheit der Dicke feststellen* und untersuchen, in welcher Beziehung sie steht zur Natur und Konzentration der zugesetzten Substanz.<sup>1)</sup>

Auch ohne Verwendung eines linsenförmigen Deckglases kann man übrigens, wie ebenfalls aus obigen Figuren zu erkennen, solche Messungen in der Weise ausführen, daß man zunächst den Analysator so dreht, daß die Streifen schwarz erscheinen, und sodann ermittelt, um welchen Winkel das Präparat gedreht werden muß, damit die von Kern- und Konvergenzpunkten ausgehenden Streifen in eine gerade Linie fallen.

Gewöhnlich befindet sich in der Mitte der Schicht eine kleine Menge isotroper Flüssigkeit von kreisförmiger Gestalt, und die in den Figg. 14 und 15 links gezeichneten halben



Fig. 15.

Konvergenz- oder (gewöhnlicher) Kernpunkte liegen auf der Grenze gegen diese isotrope Schmelze, so daß zwischen gekreuzten Nicols schwarze Streifen wie bei den Figg. 16 und 17 auftreten.

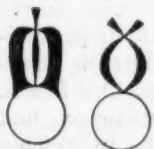


Fig. 16. Fig. 17.

Grenzt umgekehrt eine kreisförmige Scheibe (ein gepreßter Tropfen) flüssigkristallinischer Masse an isotrope Schmelze oder Lösung, so endigen ebenfalls die schwarzen Streifen gewöhnlich in halben Kernpunkten am Rande. Im einfachsten Falle sind nur zwei halbe Kernpunkte vorhanden, deren

1) Kolophonium, Abietinsäure, Copaivasäure, Cholesterylbenzoat drehen stark, ÖIVENÖL, Mericylalkohol usw. wenig.

Gleichgewichtsstellung die ist, wenn sie sich diametral gegenüber befinden, wobei dann für die Verdrehung  $0^\circ$  sich schwarze Streifen ergeben wie bei Fig. 18a, b, für die Verdrehung  $90^\circ$  graue, welche weiße und gelbe Felder trennen (Fig. 19a, b) usw., wie ich solche früher schon öfters beschrieben habe<sup>1)</sup>, ohne aber die Art der Verdrehung näher angeben zu können.



Fig. 18.



Fig. 19.

Auch durch Beobachtungen bei solchen *gepreßten Tropfen*, deren Dicke eventuell durch spektralanalytische Bestimmung der durch Interferenz ausgelöschten Farben (Müllersche Streifen) bestimmt werden könnte, ließe sich somit die durch eine bestimmte Beimischung in bestimmter Konzentration hervorgebrachte Drehung pro Einheit der Dicke ermitteln.<sup>2)</sup>

Wird die Pressung des Tropfens beseitigt, so vereinigen sich die beiden halben Kernpunkte zu einem ganzen<sup>3)</sup>; der Tropfen wird symmetrisch. Den Fall, daß ein Tropfen nur einen Konvergenzpunkt enthielte, habe ich nicht beobachtet. Derselbe würde auch eine minder vollkommene Symmetrie des Tropfens bedingen, für welche sich kein Grund angeben ließe, so daß er schon deswegen keine stabile Molekularanordnung sein kann. Bei den Kristalltropfen in erster Hauptlage, d. h. solchen, bei welchen sich der Kernpunkt in der Mitte befindet, läßt sich wieder ganz wie bei den oben besprochenen Figuren aus der Lage der weißen und gelben Quadranten und der Intensität der Kreuzarme ein Schluß auf die Verdrehung ziehen. Dabei ist angenommen, daß dieselbe eine gleichmäßige längs des ganzen Kernfadens sei, daß

1) O. Lehmann, *Flüssige Kristalle* 1904, p. 66.

2) Nach Wallerant und Vorländer soll dieselbe in Zusammenhang stehen mit dem optischen Drehungsvermögen der Stoffe, was nicht unwahrscheinlich ist, insofern letzteres vermutlich mit spiralig verdrehtem Bau des Moleküls zusammenhängt, der auch durch die Art der molekularen Richtkraft zum Ausdruck kommen kann.

3) Es wird vielleicht auch ein Faden von Mutterlauge aufgenommen.

nicht eine Unterbrechung durch eine Zwillingssebene<sup>1)</sup> stattfindet. Meine neuen Versuche sprechen in der Tat dafür, daß die Zwillingssebene im allgemeinen nicht bis zur Achse des Tropfens reicht, sondern nur bis zu geringer Tiefe unter der Oberfläche (ebenso wie die bei Erzeugung von Temperaturunterschieden hervortretenden Grenzflächen<sup>2)</sup>) und ebenso wie diese ganz verschwinden kann, ja daß sie nur ein Spezialfall derselben ist. Indem man die Verdrehung bei solchen Kristalltropfen mit derjenigen bei ausgedehnten Schichten gleicher Dicke mit Kernpunkten vergleicht, wird man hierfür voraussichtlich den exakten Beweis erbringen können, falls man nämlich die Verdrehung in beiden Fällen gleich groß findet, was jedenfalls schätzungsweise zutrifft. Weiter hat sich aber gezeigt, daß der Brechungsindex im Hofe eines Fadens solchen Wert hat, als ob dort die Masse halb- oder ganzisotrop wäre. Könnte man dies als richtig annehmen, so wäre durch vorstehende Untersuchung auch die Struktur der Kristalltropfen im wesentlichen aufgeklärt und der Grund gefunden, weshalb bei stark verdrehten Kristalltropfen die Fäden und Grenzflächen nur in geringer Tiefe unter der Oberfläche hervortreten.<sup>3)</sup> Vielleicht steht dies damit in Zusammenhang, daß die Konzentration des im Kristalltropfen gelösten Stoffes nicht überall dieselbe ist, sondern in der Nähe der Oberfläche besonders groß. Durch die eigentümliche Lichtbrechung können aber auch Fäden vorgetäuscht werden, wo keine vorhanden sind; umgekehrt können vorhandene der Wahrnehmung entzogen werden. Nähere Untersuchung dieser Verhältnisse hoffe ich später ausführen zu können.

Karlsruhe, 4. März 1917.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 35. p. 198. 1911.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 39. p. 106. Fig. 34. 1912; 48. p. 186. Fig. 2. 1915.

3) Derselbe, Physik. Zeitschr. 17. p. 241. 1916.

(Eingegangen 10. März 1917.)

**7. Fortschreitende Strukturwellen (scheinbare Rotationen) bei flüssigen Kristallen;  
von O. Lehmann.**

(Hierzu Tafel II.)

Die vorstehend beschriebenen Studien über die Struktur tropfbar-flüssiger Kristalle<sup>1)</sup> haben nunmehr auch zur Aufklärung der Widersprüche in dem mechanischen Verhalten der tropfbar-flüssigen Kristalle geführt. Wird eine homogene flüssig-kristallinische Schicht, deren Struktur<sup>2)</sup> bestimmt ist durch die der angrenzenden festen anisotropen Flächen oder auf isotropen Flächen (z. B. Glas) fixierten homogenen flüssig-kristallinischen Häutchen, in Strömung versetzt, so ändert sich ihre Struktur nicht, weil jedes Molekül wie eine bewegte Kompaßnadel bei seiner Bewegung immer die normale Orientierung beibehält. Arbeitsleistung ist mit Drehung der Moleküle nicht verbunden, wie daraus zu schließen ist, daß tropfbar-flüssige Kristalle ebenso geringe Reibung haben wie Wasser oder Alkohol und unter gleichen Umständen in denselben Stromlinien fließen wie solche isotope Flüssigkeiten.

Bei den durch Spuren fremder Beimischungen inhomogen gemachten kristallinischen Flüssigkeiten zeigen sich nun aber eigentümliche Strukturstörungen, die von feinen Fäden damit nicht mischbarer Mutterlauge (aus welcher sich eben die flüssigen Kristalle ausgeschieden haben) auszugehen scheinen. Die Lichtbrechung in der Nähe solcher Fäden (im Hofe derselben) erfolgt so, wie wenn dort die Anordnung der Molekülachsen eine wesentlich andere wäre.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 527. 1917.

2) Dieselbe beruht in der durch die optische Anisotropie zum Ausdruck kommenden Parallelrichtung der Moleküle. Ob letztere auch (wie solche fester Kristalle) die Ecken eines Raunggitters einnehmen können, was bei unverdrehten homogenen Schichten denkbar wäre, ließe sich nur mit Hilfe von Röntgenstrahlen ermitteln. Bei der geringen Ausdehnung homogener Schichten ist die Ausführung der Versuche, die mikroskopische Röntgenapparate erforderte, bis jetzt nicht möglich gewesen.

Die Fäden können sich bei Strömung der Flüssigkeit beliebig verlängern oder verkürzen, ohne daß dies auf die Dicke des Störungsgebietes (des Hofes) von Einfluß wäre, so daß selbst bei unendlicher Verdünnung, d. h. bei völliger Abwesenheit von Mutterlauge, ein solcher behofter Faden bestehen bleiben kann. Sicher erscheint die Abwesenheit der Mutterlauge bei halben behohten Fäden, welche an der Oberfläche der flüssig-kristallinen Schicht liegen, d. h. an ihrer Grenze gegen die Mutterlauge; z. B. bei zu dünnen Scheiben gepreßten Kristalltropfen an gegenüberliegenden Stellen des Randes (Fig. 4).

Bei Strömungen der Masse verhalten sich die behohten Fäden bei Begegnung, wie wenn ihnen eine gewisse Steifigkeit oder Undurchdringlichkeit zukäme. Sie können sich nicht beliebig nähern, sondern nur bis zu einem Abstand, der von der Beschaffenheit der Substanz abhängig ist. Hierauf beruht die gleichmäßige Schraffierung mancher Mischkristalltropfen, die durch in gleichen Abständen nebeneinander liegende Fäden bedingt ist.<sup>1)</sup> Nichtsdestoweniger strömen selbst sehr fein schraffierte kristallinische Flüssigkeiten, wenn z. B. mit einer Präpariernadel ein einseitiger Druck auf das Deckglas ausgeübt wird oder wenn sich eine Luft- oder Dampfblase hindurchbewegt, ganz ebenso wie leichtflüssige isotrope Flüssigkeiten. Die Steifigkeit der behohten Fäden kann also nur eine scheinbare sein; sie hat auf die Größe der Reibung keinerlei Einfluß.

Mischkristalltropfen mit verdrehter Struktur haben ferner die Eigentümlichkeit, bei Temperaturunterschieden zwischen Ober- und Unterseite zu rotieren mit einer Geschwindigkeit, die mit der Größe des Temperaturunterschiedes zunimmt und derart wachsen kann, daß die Einzelheiten der Tropfenstruktur nicht mehr wahrgenommen werden können. Je nach der Art des Zusatzes, welcher die Strukturverdrehung bedingt, kann die Rotation im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt erfolgen.<sup>2)</sup> Auf diesem Rotationsbestreben scheint auch eine mit steigender Temperaturdifferenz auftretende Verdrehung der Struktur zu beruhen, welche sich durch das Auftreten von Grenzflächen zwischen den Gebieten, in welchen

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 17. p. 241. 1916.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 2. p. 649. 1900; 48. p. 184. 1915.

sich behofte Fäden befinden, kundgibt. Auch diese Kraftwirkung müßte sich durch Störung der hydrodynamischen Stromlinien geltend machen, wenn sie eine wirkliche wäre. Die Studien hierüber haben mich nun zu dem Ergebnis geführt, daß auch die *Rotation der Tropfen nur eine scheinbare ist*, so daß meine früheren Mitteilungen hierüber in diesem Sinne richtiggestellt werden müssen. Wäre es möglich, bestimmte Punkte in den rotierenden Tropfen, etwa durch eingestreute fremde Partikelchen, zu kennzeichnen, so würde man finden, daß diese Punkte selbst bei scheinbar rasender Rotation der Tropfen sich nicht in deren Richtung verschieben. Während der scheinbaren Rotation der Tropfen rotiert deren Masse nicht, so wenig wie das Wasser eines Teiches strömt, wenn eine Wellenbewegung auf dessen Oberfläche fortschreitet. Es handelt sich dabei teils um *fortschreitende wellenartige Änderungen der Struktur*, teils um *scheinbares Fortschreiten* entsprechend dem der *Windungen eines Korkziehers*, welcher um seine Achse rotiert.

Daß solche möglich sind, habe ich zuerst bei den konischen Störungen der schleimig-flüssigen Kristalle erkannt.<sup>1)</sup> Scheibenförmig ausgebildete Kristalle dieser Art erscheinen zuweilen am Rande wie mit „Perlen“ besetzt, eine optische Täuschung, die durch das Vorhandensein einer entsprechenden Zahl gleichmäßig verteilter, radial angeordneter konischer Störungen bedingt ist, wie solche in Figg. 1 u. 2, Taf. II, für Paraazoxyzimtsäureäthylester durch Photographien nach der Natur dargestellt sind. Verschwindet ein Kegel oder kommt ein neuer hinzu, z. B. infolge von Temperaturänderung, so erweitern oder verengern sich sofort alle übrigen derart, daß sämtliche Abstände wieder gleich werden. Auch diesen Kegeln kommt also eine Art Undurchdringlichkeit oder Steifigkeit, richtiger Elastizität, zu, wie den oben erwähnten behofen Fäden der tropfbar-flüssigen Kristalle. Zeitweise beobachtet man nun eine stetige, augenscheinlich durch Temperaturunterschiede veranlaßte, zuweilen sehr rasche Umlaufsbewegung der Kegel im einen oder anderen Sinne, welche keiner wirklichen Strömung der Masse entspricht, sondern lediglich eine optische Täuschung ist, bedingt durch fortgesetztes Verschwinden der Kegel und

1) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. p. 15. Fig. 11. Taf. 2; Physik. Zeitschr. 14. p. 1134. Fig. 6. 1913; Ann. d. Phys. 48. p. 762. 1915.

sofortige Neubildung an einer etwas weiter zur Seite gelegenen Stelle, d. h. durch *wellenartig fortschreitende Strukturänderung*. Daß keine Strömung mit dem Kreisen der Kegel verbunden ist, kann man z. B. bei kugelförmigen flüssigen Kristallen derselben Substanz erkennen, welche zwei in entgegengesetzter Richtung rotierende Rosetten dieser Art aufweisen (Fig. 3). Selbst bei rasendem Umlauf der Rosetten bleibt die Masse des Tropfens in völliger Ruhe.



Fig. 3.

Im Prinzip dieselbe Erscheinung ist zum Teil die Rotation der Kristalltropfen, doch verbindet sich damit wie man namentlich bei Kristalltropfen mit stark verdrehter Struktur erkennen kann, bei welchen, ähnlich wie bei Fig. 3, die Rotationsrichtung zu beiden Seiten eine verschiedene sein kann (Fig. 15), auch die oben erwähnte Täuschung infolge wirbelnder Bewegung bei Spiralstruktur.

Bei vollkommen symmetrischen Tropfen zeigt sich die scheinbare Rotation nicht, sondern nur bei solchen, deren Struktur durch Zusätze etwas verdreht ist. Am besten geeignet sind die zwischen Objektträger und Deckglas zu flachen Scheiben gepreßten Tropfen, deren Struktur von derjenigen ringsum freier Tropfen erheblich abweicht. Die früher<sup>1)</sup> dargelegten vorläufigen Deutungen der Struktur haben sich bei der späteren genaueren Untersuchung mit Hilfe des Kapillarrotators<sup>2)</sup>, sowie der genauen optischen Untersuchung ausgedehnter Schichten mit verdrehter Struktur<sup>3)</sup> als nicht ganz zutreffend erwiesen. Es wurde namentlich das früher rätselhafte Verhalten der Tropfen bei der Pressung aufgeklärt, daß nämlich ein in erster Hauptlage befindlicher Tropfen, d. h. ein solcher, dessen Symmetrieachse (Faden) in der Sehrichtung liegt, sich bei der Pressung *plötzlich* in zweite Hauptlage begeben soll, so daß nun seine Symmetrieebene anscheinend senkrecht zur Sehrichtung liegt.

Das ist, wie sich gezeigt hat, nur eine Täuschung; der Tropfen bleibt auch bei der Pressung in erster Hauptlage;

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 413. Figg. 20–30. 1890; Ann. d. Phys. 2. p. 673. Figg. 20–28. 1900.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911. Nr. 22. Taf. 6–8; Physik. Zeitschr. 12. p. 540. 1911; Ann. d. Phys. 35. p. 193. 1911.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 51. p. 384. 1916; 52. p. 445. 1917.

der Faden bleibt aber nicht in der Mitte, sondern zerteilt sich in zwei *halbe* Fäden, die nach entgegengesetzten Enden eines Durchmessers wandern. Man kann diese Änderung am besten erkennen durch Anwendung eines linsenförmigen oder eines mit der konvexen Seite aufgelegten uhrglasförmigen Deckglases, da hier die Schichtdicke vom Rande gegen die Mitte stetig abnimmt, die in der Nähe der Mitte auftretenden Kristalltropfen, welche zwischen gekreuzten Nicols Interferenzfarben *IO* zeigen, somit am stärksten gepreßt sind. Bei letzteren spannen sich die Molekülreihen ähnlich Kraftlinien zwischen den an gegenüberstehenden Stellen des Randes befindlichen *halben* Kernpunkten (Fig. 4), wie man leicht durch Ermittlung der Lage der Auslöschungsrichtungen feststellen kann, speziell bei Verwendung von Paraazoxyphenetol mit sehr wenig Olivenöl und einer Spur Kolophonium (oder Abietinsäure). Die beiden Pole

sind bei den dünnsten Tropfen scheinbar mathematische Punkte; bei den dickeren erscheinen sie dagegen wie schräge Sägeschnitte (Fig. 5). Auch macht sich die in der Figur punktiert angedeutete Grenzlinie zwischen den Gebieten der beiden *halben Fäden* geltend. Je größer die Dicke des Tropfens, um so länger sind letztere; schließlich wird aber das Gleichgewicht labil: der eine verlängert sich unter Ergänzung zum *ganzen* Faden bis zur Mitte, wird zum Glase senkrecht und erscheint nun als *Kernpunkt*, während der andere verschwindet. Bei solcher Dicke, bei welcher die Verdrehung der oberen Schicht gegen die untere  $90^\circ$  beträgt, erscheinen zwischen gekreuzten Nicols, wenn die Schwingungsebene des Polarisators von rechts nach links gerichtet ist, die gelben Quadranten links oben und rechts unten. Dies gilt auch dann, wenn die Tropfen solche Dicke annehmen, daß ihre Gestalt kugelförmig wird, die Pressung also aufhört. Tropfen von der Struktur Fig. 5 scheinen entgegengesetzt der Bewegung des Uhrzeigers zu rotieren.

Setzt man statt Kolophonium eine Spur einer Cholesterinverbindung, z. B. Cholesterylbenzoat, zu (besser eine Mischung von Cholesterin und Cholesterylchlorid), so wird die Lage der



Fig. 4.



Fig. 5.

scheinbaren Sägeschnitte bei Fig. 5 die entgegengesetzte, ebenso die Lage der gelben Felder und die scheinbare Rotationsrichtung der Tropfen.

Daß es sich nur um eine scheinbare Rotation handelt, nicht um eine wirkliche Drehung des Tropfens, auch wenn die Rotationsgeschwindigkeit sehr groß ist, kann man, abgesehen davon, daß es alle möglichen Übergänge zu den erwähnten Bewegungserscheinungen bei komplizierten Tropfen gibt [bei welchen sich sicher nur Strukturspiralen, nicht die Masse selbst, bewegen, da die Bewegung zu beiden Seiten des Tropfens entgegengesetzt sein kann, ohne wie bei einer Wirbelbewegung in der Mitte rückläufig zu werden], auch daran erkennen, daß dicht aneinanderliegende Tropfen (Fig. 6) bei der Rotation sich in keiner Weise stören; ferner daran, daß feine Partikelchen, welche in der umgebenden Mutterlauge suspendiert sind<sup>1)</sup>, in Ruhe bleiben, während sie bei wahrer Rotation der Tropfen infolge von Mitnahme der angrenzenden Schichten von Mutterlauge durch Reibung sich ebenfalls mit-



Fig. 6.

1) In den Kristalltropfen selbst ist Suspension solcher Partikelchen unmöglich; denn selbst wenn es gelänge, sie für einen Moment hinein-zubringen, würden sie durch das Selbstreinigungsvermögen der Tropfen alsbald in die isotope Mutterlauge ausgestoßen. (O. Lehmann, Umschau 14. p. 951. 1910; Physik. Zeitschr. 11. p. 44. 1900.) D. Vorländer (Zeitschr. physik. Chem. 85. p. 701. 1913) gibt allerdings an, er habe feine Farbstoffpartikelchen in einer flüssig-kristallinen Masse schweben sehen; doch wurden die Beobachtungen nicht bei gleichmäßiger Temperaturverteilung gemacht, sondern unter Umständen, bei welchen sich unter der kristallinen Flüssigkeit eine Schicht isotroper Schmelze befinden mußte, in welcher sich die Teilchen befanden, die dem Beobachter in der kristallinen Flüssigkeit zu schweben schienen. Auf gleichem Irrtum dürften die in Vorländers Laboratorium ausgeführten Beobachtungen von H. Stoltzenberg und M. E. Huth (Zeitschr. physik. Chem. 71. p. 641. 1910) beruhen, welche sogar in dendritischen Kristallen von Thalliumhaloidsalzen eine Teilchenbewegung zu sehen glaubten und daraus auf die flüssige Natur dieser Kristalle einen Schluß zogen, während es sicherlich feste Kristalle waren. Der geübte Mikroskopiker ist gewohnt, durch Höher- und Tieferstellen des Tubus zu ermitteln, in welcher Schicht er beobachtet; dem Chemiker, der nur gelegentlich das Mikroskop benutzt, kommen solche Umstände nicht ohne weiteres zum Bewußtsein.

bewegen müßten. Infolge der Verschiedenheit der Oberflächenspannungen auf der heißeren (weil direkt erhitzten) unteren und der kälteren Oberseite der Tropfen bildet sich in der Mutterlauge Kontaktbewegung aus, derart, daß die Flüssigkeit und demgemäß auch die in ihr bewegten Teilchen unter



Fig. 7.

dem Tropfen zu-, oben von ihm wegströmen (Fig. 7), wie der Verminderung der Oberflächenspannung durch Temperaturerhöhung entspricht.

Natürlich ist eine gleichartige Strömung wie die Pfeile andeuten auch im Innern des Tropfens vorhanden, da die Oberflächenspannung an der *Grenze* beider Flüssigkeiten wirkt. Diese innere Strömung, die ganz ähnlich sich auch dann einstellt, wenn ein Tropfen von Mutterlauge von kristallinischer Flüssigkeit umgeben ist, bedingt bei Tropfen mit verdrehter Struktur eine *fortgesetzte Verlegung der oben erwähnten Pole*, zwischen welchen sich die Molekülreihen spannen (Fig. 4) und damit auch der letzteren, so daß eine Rotation der durch die Struktur bedingten Schlieren zustande kommt, die bei einfachen Tropfen bisher irrigerweise als Rotation der Masse selbst aufgefaßt wurde.

Denkt man sich bei Fig. 4 die Achsen der Moleküle (Richtungen der stärksten Absorption) überall um je  $45^\circ$  nach rechts oder links gedreht, so erhält man die Strukturen Figg. 8 und 9, welche man sich als die der unteren bzw. oberen Oberfläche eines scheibenförmigen gepreßten Kristalltropfens vorstellen kann. Im polarisierten Lichte würde die Struktur Fig. 8 zur Entstehung gelber Felder links oben und rechts unten Anlaß geben; bei Fig. 9 würden diese Felder rechts oben und links unten liegen. Durch die in Fig. 7 dargestellte vertikale wirbelnde Bewegung kommt nun der Rand der unteren Schicht nach oben, während sich

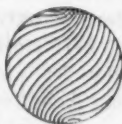


Fig. 8.



Fig. 9.

die obere Schicht entsprechend zusammenzieht. Blicke die Struktur erhalten, so würde sich dies durch einen Wechsel der gelben und weißen Felder kundgeben, wie ein solcher tatsächlich bei Tropfen in I. Hauptlage auftritt, woraus ich früher<sup>1)</sup> irrigerweise den Schluß gezogen habe, die untere Hälfte des Tropfens befinde sich in einer Art Zwillingsstellung gegen die obere, während spätere Versuche ergaben, daß die scheinbare Zwillingssebene in anderer Weise aufzufassen ist<sup>2)</sup>, daß sie im allgemeinen nur bis in geringe Tiefe unter der Oberfläche reicht und auch ganz verschwinden kann. Verfährt man in diesem Falle ebenso wie im vorigen, so erhält man für die Strukturen der unteren bzw. oberen Tropfenfläche die Figg. 10 und 11, entsprechend einer überall gleichen

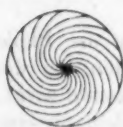


Fig. 10.



Fig. 11.

Gesamtverdrehung um  $90^\circ$ . Wird der Rand der unteren Schicht durch die Wirbelbewegung nach oben gebracht, so treffen die Moleküle in Zwillingsstellung zusammen, so daß ihre Anordnung im wesentlichen erhalten bleiben kann. Die

Folge muß also der zu beobachtende fortwährende Wechsel gelber und weißer Quadranten sein. Bei den gepreßten Tropfen ist solches nicht möglich; denn denkt man sich die Struktur Fig. 8 an den Rand von Fig. 9 verlegt, so ergibt sich keine Zwillingslage der Moleküle, somit keine stabile Anordnung. Demgemäß muß sich die ganze Struktur ändern, was eben in der Weise erfolgt, daß die Pole wandern, also deren Verbindungslinie sich dreht, wodurch der Eindruck einer Rotation des Tropfens hervorgerufen wird.

Die Art der Strukturänderung infolge der vertikalen Wirbelbewegung bei stärker verdrehten Schichten kristallinischer Flüssigkeit ist nicht einfach zu beschreiben, da sie zur Bildung neuer behofter Fäden führt. Daß solche Fadenbildung spontan erfolgen kann, läßt sich auch bei anderen mechanischen Bewegungen, sowie bei Strukturänderung infolge Erregung eines magnetischen Feldes beobachten. Wahrscheinlich sind die spontan entstehenden Fäden völlig frei von Mutterlaue. Der einfachste Fall ist der, daß die flüssig-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **39**, p. 99. 1912.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. **48**, p. 186. 1915 u. **52**, p. 445. 1917.

kristallinische Schicht in gerader Randlinie an die Mutterlauge stößt und an einem Punkte derselben Kontaktbewegung durch Erhitzen hervorgerufen wird. Man sieht dann einen ringförmig geschlossenen behoften Faden auftreten, welcher aber, wie immer im Falle starker Verdrehung der Struktur, an einer Stelle eine Spitze aufweist, wie Fig. 12 zeigt. Indem sich derselbe ausdehnt, folgt alsbald ein zweiter, dritter usw., welche alle die Spitze nach derselben Seite kehren (Fig. 13).<sup>1)</sup>



Fig. 12.



Fig. 13.

Die eine Seite der Ringe ist durch den Rand derart abgeschnitten, daß die Spitzen gleiche Entfernung von diesem behalten. Sie scheinen wegen der Vergrößerung der Fäden längs des Randes fortzuwandern. Die Fäden selbst nehmen alle gleiche Dicke an und legen sich mit den Höfen dicht aneinander. Wird die Kontaktbewegung an mehreren Stellen des Randes einer homogenen Schicht erregt, so bilden sich entsprechend viele solche ringförmige Fadensysteme, deren Spitzen alle nach derselben Seite gerichtet sind (Fig. 14).



Fig. 14.

Schließlich führt die Anhäufung von Fäden zur Schraffierung. Spiralen, wie sie stark verdrehte Tropfen zeigen, zerfallen oft plötzlich in solche Ringsysteme, die sich ausbreiten und am Rande verschwinden, worauf die Spirale sofort neu entsteht. In Fig. 15 ist die Stelle, wo sich die neuen Fäden mit Spitze bilden, unten. Von hier aus wandern auf der rechten Seite die Spitzen nach oben, auf der linken die runden Biegungen, bis beide oben zusammentreffen, worauf von dem Treffpunkt aus der darüber gelegene Teil nach dem Rande abgeschoben wird und



Fig. 15.

1) Die Linien sind die Grenzlinien zwischen den Höfen der Fäden. Die Fäden selbst, welche mitten dazwischen zu denken sind, wurden der Einfachheit halber weggelassen.

dort verschwindet, während die verbundenen unteren Teile sich glatt strecken und der Spirale als neue Windung anschließen, ohne aber die Zahl der Windungen zu vergrößern, da sich die Spirale unter Verkürzung der Fäden so dreht, daß die Zahl der Windungen um ebensoviel kleiner wird. Da die Streifen zu beiden Seiten, wie die Pfeile andeuten, in entgegengesetzter Richtung wandern, kann trotz der Geschwindigkeit, mit welcher sich dieses Wandern der Fäden und der dazwischen befindlichen Grenzlinien häufig vollzieht, nicht der Eindruck einer Rotation des Tropfens entstehen wie bei den einfachen Tropfen.<sup>1)</sup>

Im Innern zusammenhängender flüssig-kristallinischer Schichten können keine Kontaktbewegungen auftreten, demnach fehlen hier auch die Wanderungen der Fäden.

Setzt man einfache, scheinbar rotierende Tropfen der Wirkung eines magnetischen Feldes aus, so hört die Rotation momentan auf, weil eben die Strukturunterschiede, welche deren Ursache sind, durch das magnetische Feld beseitigt werden. Bei Beseitigung des Feldes setzt sich die Rotation sofort in gleicher Weise wie zuvor fort.

Die Wirkung des Magnetismus auf komplizierter zusammengesetzte Tropfen läßt sich kurz dahin beschreiben, daß die von den Kern- und Konvergenzpunkten ausgehenden Büschel, welche Verbreiterungen der die Punkte verbindenden Spurlinie darstellen, sich zusammenziehen und bei genügend starker Magnetisierung wirklich nur noch eine Spurlinie bilden, deren Struktur natürlich dieselbe ist wie die anderer Spurlinien.<sup>2)</sup> Beim Nachlassen der magnetischen Kraft dehnen sie sich wieder zur früheren Größe aus. Sehr starker Magnetismus richtet auch die Moleküle in den Spurlinien parallel den Kraftlinien, sofern sie nicht am Glase haften, d. h. er bringt die Spurlinien zum Verschwinden. Die Höfe von Fäden ziehen sich im magnetischen Feld immer zusammen.

Ferner beobachtet man häufig eine Verschiebung der Fäden, Verlängerung derselben zu Schleifen, Abreißen oder Abschnüren ringförmiger Fäden, sowie Neubildung derselben unter Einfluß des Magnetismus. Sofern diese Wirkungen

1) Als Präparat eignet sich besonders Paraazoxyphenetol mit sehr wenig Olivenöl, Cholesterin und Cholesterylchlorid.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 52. p. 445. 1917.

nicht Folge einer durch die magnetische Kraft hervorgebrachten Strömung der Flüssigkeit sind, müssen sie wohl ebenfalls als fortschreitende Änderungen der Struktur gedeutet werden, derart, daß die als „Faden“ erscheinende Strukturstörung fortgesetzt auf der einen Seite verschwindet und auf der anderen neu entsteht, was den Eindruck eines Fortwanderns hervorrufen muß.

Mechanische Arbeitsleistungen können durch wandernde Strukturstörungen bei tropfbar-flüssigen Kristallen nicht hervorgebracht werden, da diesen keine Gestaltungskraft zukommt, wohl aber bei schleimig-flüssigen Kristallen. Eine bei Myelinformen (z. B. bei den scheinbar lebenden Kristallen des Paraazoxyzimtsäureäthylesters) nicht selten zu beobachtende Erscheinung dieser Art ist das Fortwandern einer zwillingsartigen Störung längs einer zylindrischen Myelinform, wie es Fig. 16 a, b, c andeutet.<sup>1)</sup>

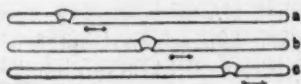


Fig. 16.

Der Vorgang steht in Zusammenhang mit dem spontan erfolgenden Umlappen eines einfachen Kristalles zu einem Zwilling oder umgekehrt<sup>2)</sup>, sowie auch mit der Parallelrichtung schleimig-flüssiger Kristalle, falls diese in Berührung kommen<sup>3)</sup>, in welchen Fällen die Arbeitsleistung z. B. darin bestehen kann, daß die umgebende Mutterlauge durch die Bewegung der Kristalle in Strömung versetzt wird.

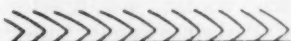


Fig. 17a.



Fig. 17b.

Eine Art transversaler Wellen kann bei tropfbar-flüssigen Kristallen bei einer Kette von Strukturstörungen entstehen. Befindet sich nämlich gemäß Fig. 17a eine Serie von Spitzen verdrehter Fäden wie bei Fig. 14 an dem geraden Rande einer flüssig-kristallinen Schicht im Gleichgewichte, d. h. findet dort keine Kontaktbewegung oder sonstige Strömung statt, so kann sie durch das Auftreten einer solchen Störung

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19. p. 409. Fig. 19. 1916.

2) Derselbe, a. a. O. Fig. 20; Arch. sc. phys. et nat. (4) 32. Taf. 1. Fig. 5. 1911; Ann. d. Phys. 85. p. 210. 1911.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 738. 1915.

in wellenartige Schwankungen (Fig. 16b) geraten, welche einigermaßen den Wellen auf Getreidefeldern beim Darüberströmen von Windstößen vergleichbar sind.

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Fäden wie in Fig. 15 und 17a hängt natürlich ebenso wie die scheinbare Wanderung der Windungen eines um seine Achse rotierenden Korkziehers von der Strömungsgeschwindigkeit der Kontaktbewegung ab. Bei der scheinbaren Rotation von Tropfen kann sich diese bis zu Werten, bei welchen das Auge außerstande ist die Bewegung zu verfolgen, steigern.

Die Geschwindigkeit der Strukturwellen an sich ist vermutlich eine sehr große, vergleichbar mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Longitudinal- und Transversalwellen. Man müßte, um sie zu bestimmen, ermitteln, welche Zeit verfließt, bis eine etwa durch Verdrehung des Deckglases in einer homogenen tropfbar-flüssig-kristallinen Schicht eingeleitete Strukturverdrehung sich durch die ganze Dicke der Schicht bis zum Objektträger ausgebreitet hat. Die Messung dieser Zeit durch Erzeugung stehender Schwingungen wie bei Longitudinal- und Transversalwellen ist aber nicht möglich, da eine reflektierte Wellenbewegung nur dann zustande kommen könnte, wenn die Moleküle am Objektträger frei statt fixiert wären, was aber wieder unvereinbar wäre mit der Homogenität der Schicht. Aus der momentanen Wirkung der molekularen Richtkraft, welche die Struktur der flüssigen Kristalle, soweit diese homogen sind, d. h. von festen, gleichartig anisotropen Wänden begrenzt werden, bei beliebiger Strömung, selbst bei sehr rascher Wirbelbewegung, aufrecht erhält, so daß auch empfindlichste optische Prüfung nicht imstande ist, zu ermitteln, ob die flüssig-kristallinische Schicht ruht oder sich in Wirbelbewegung befindet, kann man aber doch mit Sicherheit schließen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strukturwellen eine sehr beträchtliche sein muß.<sup>1)</sup>

1) Da das Nervenmark aus flüssig-kristallinischem Lecithin besteht, läge der Gedanke nahe, die Geschwindigkeit der Strukturwellen könne von der Ordnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Nervenreizen sein, zumal da sich diese Geschwindigkeit (ca. 120 m/sec) mit keiner anderen bekannten Geschwindigkeit in Beziehung bringen läßt.

(Eingegangen 24. März 1917.)

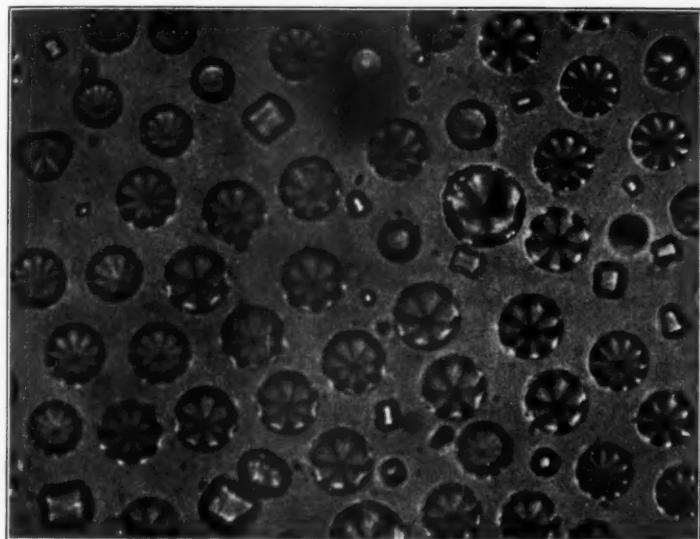


Fig. 1.

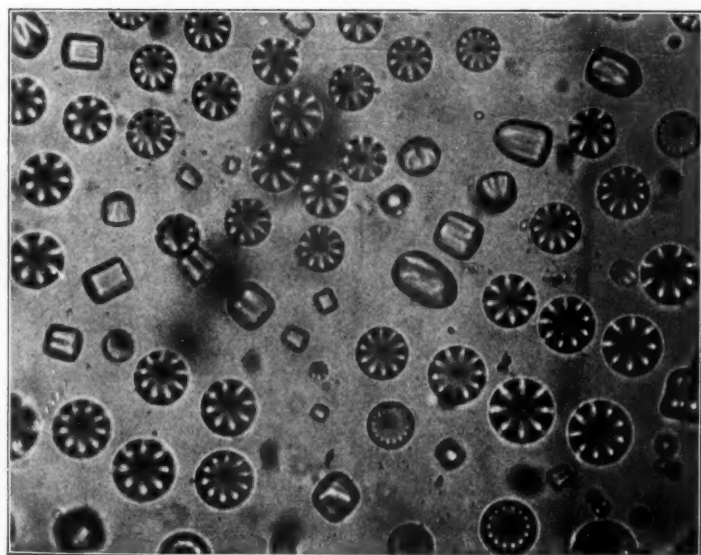


Fig. 2.

O. Lehmann.



